

JP00/0168P

日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/01688

27.04.00

REC'D 26 JUN 2000

JAPPO

PC

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月18日

(4)

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第072886号

出願人

Applicant(s):

シャープ株式会社

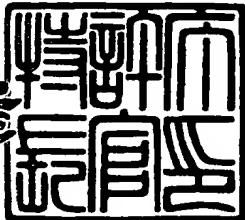
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3042250

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99-00311  
【提出日】 平成11年 3月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01S 3/18  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内  
【氏名】 高橋 幸司  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内  
【氏名】 友村 好隆  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内  
【氏名】 河西 秀典  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005049  
【氏名又は名称】 シャープ株式会社  
【電話番号】 06-6621-1221  
【代理人】  
【識別番号】 100103296  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小池 隆彌  
【電話番号】 06-6621-1221  
【連絡先】 電話043-299-8466 知的財産権本部 東京  
知的財産権部

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012313

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703283

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶成長方法、半導体微細構造の作製方法、及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶中に窒素を添加あるいは混晶化する方法であって、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつアルミニウムが添加されることを特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】 結晶表面に窒素原子を吸着させる方法であって、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むことを特徴とする結晶成長方法。

【請求項3】 結晶表面の元素の一部を窒素原子に置換する方法であって、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むことを特徴とする結晶成長方法。

【請求項4】 アンモニアの分解あるいは結晶表面への窒素の吸着が、アルミニウムによって促進されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項5】 前記アルミニウムは、少なくとも成長層の最表面に存在していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項6】 結晶への窒素の添加量、混晶比、結晶表面への吸着量、結晶表面の元素の窒素原子への置換量が、アルミニウムの添加量あるいは組成によって制御されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項7】 制限された領域にだけアルミニウムを添加あるいは混晶化することにより、その領域にだけ選択的に窒素を添加あるいは混晶化あるいは窒素原子の吸着あるいは結晶表面の元素の窒素原子への置換を生じさせることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項8】 分子線エピタキシャル成長(MBE)法、有機金属分子線エピタキシャル成長(MO-MBE)法、ガスソース分子線エピタキシャル成長(GS-MBE)法、化学分子線エピタキシャル成長(CBE)法の中から選ばれた方式が用いられることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項9】 V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を含むIII-V族化合物半導体の結晶成長を行うことを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項10】 前記の窒素以外のV族元素は、砒素(As)、燐(P)、アンチモン(Sb)の中から少なくとも1種類が選ばれることを特徴とする請求項9に記載の結晶成長方法。

【請求項11】 基板温度が450℃以上、640℃以下の範囲で行われることを特徴とする請求項9乃至10のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項12】 1原子層未満のアルミニウムを含むIII族原料を供給する工程と、それに引き続いてアンモニアを供給することによって1原子層未満の窒素原子を吸着させる工程と、窒素以外のV族元素の原料を供給する工程とを少なくとも含む一連の工程を有し、

この一連の工程を一回以上繰り返すことを特徴とする請求項2,4~11のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項13】 前記のアンモニアを供給することによって1原子層未満の窒素原子を吸着させる工程において、窒素以外のV族元素の原料が同時に供給されないことを特徴とする請求項12に記載の結晶成長方法。

【請求項14】 {100}面を主面とする単結晶基板の上に結晶成長が行われることを特徴とする請求項12又は13に記載の結晶成長方法。

【請求項15】 少なくとも1分子層のアルミニウムを含むIII-V族化合物結晶層を形成する工程と、それに引き続いてアンモニアを供給することによって該III-V族化合物結晶層のV族原子の一部を窒素原子で置換する工程とを少なくとも含む一連の工程を有し、この一連の工程を一回以上繰り返すことを特徴とする請求項3乃至11のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項16】 アルミニウムを含む第一の半導体層と、その上に第二の半導体層とが少なくとも積層された積層構造を結晶成長工程と、

上記の積層構造の一部をマスクしてエッチングし、エッティング面の一部に第一の半導体層を露出させる工程と、

上記の積層構造を加熱しながら、前述のエッティング面にアンモニアを供給する

ことによって少なくとも第一の半導体層の構成元素の一部を窒素に置換する工程と、

を少なくとも有することを特徴とする請求項3乃至11のいずれかに記載の結晶成長方法。

【請求項17】 前記のエッチング面は、(n11)A面(ただし、n=1,2,3,...)であることを特徴とする請求項16に記載の結晶成長方法。

【請求項18】 周期的に配置された細線状の半導体微細構造を形成する際、請求項16又は17に記載された結晶成長方法を用い、

前記積層構造の一部をマスクしてエッチングし、該エッチング面の一部に第一の半導体層を露出させる工程により、回折格子を形成し、

前記積層構造を加熱しながら、前記エッチング面にアンモニアを供給することによって少なくとも第一の半導体層の構成元素の一部を窒素に置換する工程により、前記回折格子の1/2のピッチで周期的に細線構造を形成することを特徴とする半導体微細細線構造の作製方法。

【請求項19】 前記細線構造は、吸収性回折格子を有する利得結合分布帰還型半導体レーザ素子の吸収性回折格子部、又は量子細線であることを特徴とする請求項18に記載の半導体微細細線構造の作製方法。

【請求項20】 請求項1乃至17のいずれかに記載の結晶成長方法によって作製された半導体層を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項21】 請求項20に記載の半導体装置は、発光素子であり、前記半導体層は、その発光層をなすことを特徴とする半導体装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶中に窒素を添加あるいは混晶化した半導体材料の結晶成長方法、及び結晶中に窒素を添加あるいは混晶化した半導体材料を用いた半導体素子の構造に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、III-V族化合物半導体の利用分野を大きく広げる新しい材料系として、窒素以外のV族元素(砒素,隣,アンチモン等)と数%程度の窒素を両方共V族組成として含むIII-V族化合物混晶半導体材料が提案された。窒素と窒素以外の砒素,隣,アンチモン等のV族元素とは、原子半径(窒素:0.70Åに対し、砒素:1.18Å,隣:1.10Å,アンチモン:1.36Å)や、電気陰性度(窒素:3.5に対し、砒素:2.4,隣:2.5,アンチモン:2.1)が大きく異なることから、窒素と窒素以外のV族元素とを混晶化することにより特異な物性が生じる。例えばGaInNAs(窒素混晶比~数%)の場合、GaInAsに、それよりも禁制帯幅の大きなGaInNを数%程度混晶化したものであるが、混晶化に伴う禁制帯幅の変化のボーリングが非常に大きく、禁制帯幅の大きな系を数%混晶化しているにもかかわらず混晶化に伴って禁制帯幅が急激に狭くなる現象が見られる。このようにして得られるGaInNAsは、安価で良質なGaAs基板に格子整合させつつ光ファイバー通信に重要な1.3μm, 1.55μm,あるいはそれよりも長波長で発光する発光デバイスの発光層に利用することができ、工業的に重要である。

#### 【0003】

特開平6-37355号公報(第一従来例)、PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL.10, N 0.4, APRIL 1998, PAGE. 487(第二従来例)には、上記の点がより具体的に示されている。第一従来例においては、GaAs基板に格子整合する新しい半導体材料として $Ga_{1-y}In_yN_zAs_{1-z}$ (z~0.04)系混晶が示され、それまでは不可能であったGaAs基板上への長波長帯(1.3~1.55 μm)の半導体レーザの作製が可能であることが開示されている。また、第二従来例においては、活性層を $Ga_{0.7}In_{0.3}N_{0.01}As_{0.99}$ から成る量子井戸層とGaAsから成るガイド層とで構成し、これを $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ から成る上下クラッド層で挟んだ半導体レーザ構造をGaAs基板上に作製し、GaAs基板との格子整合系で構築された半導体レーザとしては初めて波長1.31 μmにおける室温連続発振が報告されている。

#### 【0004】

このような窒素と窒素以外のV族元素を両方含むIII-V族化合物半導体材料が近年まで積極的に取り上げられてこなかった理由は、結晶成長の困難さにある。窒素と窒素以外のV族元素(砒素,隣,アンチモン等)との混晶系には非常に大きな非

混和領域(ミシビリティギャップ)があり、熱平衡状態では安定な混晶系を作らない。この為、結晶成長方法には、非平衡な状態で結晶成長が進行する、分子線エピタキシャル成長(MBE)法、や有機金属気相成長(MO-CVD)法が用いられる。また、従来結晶成長時の成長温度として、500~600℃付近という、窒素を組成に含むIII-V族化合物半導体の結晶成長温度としては比較的低温で良質の結晶が作製されてきた。通常、GaN等のV族元素に窒素だけを含む窒化物系半導体材料の結晶成長には1000℃付近の高温で良質の結晶が作製できることと比較し、わずかではあるものの窒素を組成に含む材料系としては非常に低い成長温度と言える。

#### 【0005】

この様に比較的低い温度領域で作製されることから、窒素原料には、分解温度の低いジメチルヒドラジン(DMeHy)やモノメチルヒドラジン(MMeHy)等の窒素の有機化合物、あるいはプラズマ化することによってあらかじめ分解・活性化された窒素ガス(N<sub>2</sub>)が用いられてきた。

#### 【0006】

Jpn.J.Appl.Phys.Vol.36, No.12A, Dec1997, page.L1572(第三従来例)においては、MMeHyを窒素原料に用いたMO-MBE法によって、基板温度500℃でGaAsN結晶を作製した例が示されている。また、第二従来例に示された半導体レーザの活性層であるGaInNAS結晶は、プラズマ化されたN<sub>2</sub>を窒素原料に用いたMBE法によって、基板温度500℃で作製されたものである。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前述のGaInNASを活性層に用いた半導体レーザの例をはじめとして、この様な新規の化合物半導体を半導体レーザの活性層に用いた場合、窒素を混晶化しない化合物半導体を活性層に用いて同等の構成を作製した場合と比較し、必ずしも良好な発光特性が得られているとは限らない。例えば、前述の第二従来例が示された文献においては、窒素を混晶化しないGaInAsを活性層(量子井戸)に用いた場合と、窒素を混晶化したGaInNASを活性層に用いた場合とで同様の構成の半導体レーザを作製し、窒素を1%混晶化した場合には発振閾値電流が約4倍に増加し、効率は約3分の2に低下する結果を示し、窒素をほんの少し混晶化した材料の発光効

率は著しく低下することが報告されている。

#### 【0008】

その原因の一つとして、従来の結晶成長方法で作製される結晶の結晶性が十分に良いとは言えない点を指摘することができる。特に、ジメチルヒドラジン(DMeHy)やモノメチルヒドラジン(MMeHy)等の窒素の有機化合物を窒素原料に用いた場合には、アルキル基が起源となって結晶中に $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度の炭素不純物が混入する問題がある。さらにはこれらの原料には、原料自体に水分などの不純物が混入しやすく、工業的に超高純度の原料を入手することが困難である。このような純度の低い結晶は発光効率が低く、半導体レーザの活性層とした場合に著しく発振閾値電流を上昇させることになる。また、プラズマ化されたN<sub>2</sub>を窒素原料に用いた場合には、プラズマによる結晶の損傷が生じ、欠陥密度が高くなる問題があり、発光効率が低下する。

#### 【0009】

一方で、GaNのMOCVD成長において窒素原料として用いられ、工業的にも高純度のガスを入手することが可能なアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを、窒素と窒素以外のV族元素とを混晶化したIII-V族化合物混晶半導体材料の結晶成長における窒素原料に用いることにより、炭素不純物の混入の問題やプラズマによる損傷の問題を回避することが出来ると予想される。しかしながら、NH<sub>3</sub>は熱的に安定な分子であり、窒素と窒素以外のV族元素を両方含むIII-V族化合物半導体材料を成長するのに適した500°Cから600°Cといった温度領域では熱分解することが難しく、原料の利用効率が極めて低い問題がある。超高真空中で結晶成長を行うMBE法の場合、利用効率の極めて低いガスソースを導入することは、真空チャンバの背圧を著しく悪化させる為に好ましくない。

#### 【0010】

更に、本願発明者の検討の結果、GaAsやGaP, GaSbなどの基板表面にNH<sub>3</sub>ガスを照射した場合には、GaNなどの窒化物表面に照射した場合よりもNH<sub>3</sub>の表面分解、窒素の表面吸着の効率が著しく小さくなることがわかった。これは、GaN系結晶の表面と、GaAs, GaP, GaSb系結晶の表面とでは、NH<sub>3</sub>ガスに対する表面活性度が異なる為である。前述のGaInNAsなどの様に窒素を高々数%程度しか含まない結晶を

作製しようとした場合に、 $\text{NH}_3$ ガスに対する表面活性度が低いことから、更に原料の利用効率を低下させる要因となる。

#### 【0011】

本発明は上記の問題を解決することを目的としたものである。つまり、前述の GaInNAs を始めとする窒素と窒素以外のV族元素とを混晶化したIII-V族化合物混晶半導体材料の様に、結晶中に窒素を数%程度混晶化する材料の結晶成長において、窒素原料の利用効率が高い状態で結晶成長を行うことが出来、また、作製した結晶の純度が高く、欠陥密度が低く、良好な発光特性を示す結晶を作製する為の結晶成長方法を提供するものである。また、優れた特性を有する化合物半導体素子を提供するものである。

#### 【0012】

更には、本発明は、V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を両方含むIII-V族化合物半導体の結晶成長以外にも、任意の材料中に窒素をわずかに添加する必要がある場合に適用可能な技術をも包含するものである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の結晶成長方法は、結晶中に窒素を添加あるいは混晶化する方法であつて、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつアルミニウムが添加されるものである。

#### 【0014】

また、本発明の結晶成長方法は、結晶表面に窒素原子を吸着させる方法であつて、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むものである。

#### 【0015】

また、本発明の結晶成長方法は、結晶表面の元素の一部を窒素原子に置換する方法であつて、アンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むものである。

#### 【0016】

好適な実施態様においては、アンモニアの分解あるいは結晶表面への窒素の吸

着が、アルミニウムによって促進される。

【0017】

また、好適な実施態様においては、前記アルミニウムは、少なくとも成長層の最表面に存在する。

【0018】

また、好適な実施態様においては、結晶への窒素の添加量、混晶比、結晶表面への吸着量、結晶表面の元素の窒素原子への置換量が、アルミニウムの添加量あるいは組成によって制御される。

【0019】

また、好適な実施態様においては、制限された領域にだけアルミニウムを添加あるいは混晶化することにより、その領域にだけ選択的に窒素を添加あるいは混晶化あるいは窒素原子の吸着あるいは結晶表面の元素の窒素原子への置換を生じさせる。

【0020】

また、好適な実施態様においては、分子線エピタキシャル成長(MBE)法、有機金属分子線エピタキシャル成長(MO-MBE)法、ガスソース分子線エピタキシャル成長(GS-MBE)法、化学分子線エピタキシャル成長(CBE)法の中から選ばれた方式が用いられる。

【0021】

また、好適な実施態様においては、V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を含むIII-V族化合物半導体の結晶成長を行う。

【0022】

また、好適な実施態様においては、前記の窒素以外のV族元素は、砒素(As)、磷(P)、アンチモン(Sb)の中から少なくとも1種類が選ばれる。

【0023】

また、好適な実施態様においては、基板温度が450℃以上、640℃以下の範囲で行われる。

【0024】

本発明の結晶成長方法は、1原子層未満のアルミニウムを含むIII族原料を供給

する工程と、それに引き続いてアンモニアを供給することによって1原子層未満の窒素原子を吸着させる工程と、窒素以外のV族元素の原料を供給する工程とを少なくとも含む一連の工程を有し、この一連の工程を一回以上繰り返す。

#### 【0025】

好適な実施態様においては、前記のアンモニアを供給することによって1原子層未満の窒素原子を吸着させる工程において、窒素以外のV族元素の原料が同時に供給されない。

#### 【0026】

また、好適な実施態様においては、{100}面を正面とする単結晶基板の上に結晶成長が行われる。

#### 【0027】

本発明の結晶成長方法は、少なくとも1分子層のアルミニウムを含むIII-V族化合物結晶層を形成する工程と、それに引き続いてアンモニアを供給することによって該III-V族化合物結晶層のV族原子の一部を窒素原子で置換する工程とを少なくとも含む一連の工程を有し、この一連の工程を一回以上繰り返す。

#### 【0028】

本発明の結晶成長方法は、アルミニウムを含む第一の半導体層と、その上に第二の半導体層とが少なくとも積層された積層構造を結晶成長工程と、上記の積層構造の一部をマスクしてエッチングし、エッティング面の一部に第一の半導体層を露出させる工程と、上記の積層構造を加熱しながら、前述のエッティング面にアンモニアを供給することによって少なくとも第一の半導体層の構成元素の一部を窒素に置換する工程とを少なくとも有する。

#### 【0029】

好適な実施態様においては、前記のエッティング面は、(n11)A面(ただし、n=1,2,3,...)である。

#### 【0030】

また、好適な実施態様においては、周期的に配置された細線状の半導体微細構造を形成する際、前記結晶成長方法を用い、

前記積層構造の一部をマスクしてエッティングし、該エッティング面の一部に第一

の半導体層を露出させる工程により、回折格子を形成し、

前記積層構造を加熱しながら、前記エッティング面にアンモニアを供給することによって少なくとも第一の半導体層の構成元素の一部を窒素に置換する工程により、前記回折格子の1/2のピッチで周期的に細線構造を形成する。

【0031】

また、好適な実施態様においては、前記細線構造は、吸収性回折格子を有する利得結合分布帰還型半導体レーザ素子の吸収性回折格子部、又は量子細線に適用される。

【0032】

本発明の半導体装置は、上述のいずれかの結晶成長方法によって作製された半導体層を有する。

【0033】

好適な実施態様においては、前記半導体装置は、発光素子であり、前記半導体層は、その発光層をなすものである。即ち、前記の半導体装置は発光素子であり、上記の何れかに記載の結晶成長方法によって作製された層は、V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を有するIII-V族化合物半導体材料であり、その層が発光層として機能する。

【0034】

以下、本発明の作用について説明する。

【0035】

本発明の結晶成長方法は、結晶中に窒素を添加あるいは混晶化する方法であつて、アンモニア( $NH_3$ )を窒素原料として用い、かつアルミニウムが添加されるものである。更には、結晶表面に窒素原子を吸着させる方法であつて、アンモニア( $NH_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むものである。更には、本発明の結晶成長方法は、結晶表面の元素の一部を窒素原子に置換する方法であつて、アンモニア( $NH_3$ )を窒素原料として用い、かつ該結晶表面がアルミニウムを含むものである。この時、アルミニウムによってアンモニアの分解・表面吸着が促進され、結晶中への窒素の取り込み効率が向上する。よって、アンモニアの熱分解が十分でない温度領域においても、更にはアンモニアに対する

表面活性度が低い基板表面においても、アンモニアの利用効率が格段に向上するものである。また、炭素不純物の混入、プラズマによるダメージといった従来の方法による問題点を回避することが出来、得られる結晶は発光特性に優れた良質のものとなる。また、本発明においては、発光特性に優れた良質の結晶を素子、特に発光素子に適用する為、素子特性、特に発光効率の大幅な向上、素子寿命が大幅に改善されるものである。

### 【0036】

#### 【発明の実施の形態】

実施形態1～4、比較例1～3においては、本発明の特徴であるアルミニウムを組成として有する結晶中にアンモニア( $\text{NH}_3$ )を窒素原料として用いて窒素を混晶化する方法に関して、具体例を示しながら説明する。

#### (実施の形態1)

$\text{NH}_3$ ガスソースを窒素源として備えたMBE(分子線エピタキシー)法により、図1に示す積層構造1を作製した。これは、GaAs(100)基板2の上に、AlGaAs層3を $1.4 \mu\text{m}$ 、AlGaAsN層4を $1.4 \mu\text{m}$ を積層したものである。

### 【0037】

MBE法における窒素以外の原料は、Al, Ga, Asのそれぞれの原料として、固体ソースの金属Al、金属Ga、金属Asを用いた。また、基板の位置にヌードイオングージを配して測定した結晶成長時のAl, Ga, As<sub>4</sub>のビーム圧力は、それぞれ $2.7 \times 10^{-7}$  torr,  $4.0 \times 10^{-7}$  torr,  $1.0 \times 10^{-5}$  torrとした。 $\text{NH}_3$ の供給量は5cc/min、ビーム圧力は $3.9 \times 10^{-6}$  torrとした。AlGaAs層3とAlGaAsN層4とは、Al, Ga, As<sub>4</sub>は同じビーム条件で作製し、AlGaAsN層4の成長時のみ $\text{NH}_3$ ビームを添加した。結晶成長時の基板温度は550°Cとした。また、この時の成長レートは $1.4 \mu\text{m}/\text{hr}$ であった。

### 【0038】

作製した積層構造1を、二結晶X線回折法にて各層の格子定数を測定し、窒素組成を求めた。図2は、作製した積層構造のX線回折チャートであり、 $2\theta$ をGaAs(400)のブリッジ角に固定し、 $\omega$ スキャン法によって測定を行った。ピーク10はGaAs基板(400)面からの回折、ピーク11はAlGaAs層3の(400)面からの回折、ピーク12はAlGaAsN層4の(400)面からの回折である。この結果から、層4には窒素が混晶化

されており、GaAs基板や層3よりも格子定数の小さな、良好な単結晶膜が得られていることがわかる。ピーク10とピーク11との回折角の差から層3におけるAl混晶比は60%であることがわかった。また、層3と層4のAl混晶比が同じであると仮定し、ピーク11とピーク12との回折角の差から層4における窒素混晶比を求めるに、窒素は1.5%の混晶比で混晶化されていることがわかった。また、層4における窒素混晶比は、SIMS法により測定した結果と一致していた。

#### (実施の形態2~4)

AlGaAs層3とAlGaAsN層4におけるAl混晶比を10%(実施形態2), 30%(実施形態3), 100%(実施形態4)としたことのみ実施形態1と異なる、図1の構造の試料を作製した。ここで、成長レートを実施形態1と同一( $1.4 \mu\text{m/hr}$ )にしたままAl混晶比の異なる試料を作製するために、それぞれの試料を作製する時のAlビーム圧力とGaビーム圧力とを適宜調節している。具体的には、実施形態2ではAlビームを $4.6 \times 10^{-8}$  torr, Gaビームを $8.1 \times 10^{-7}$  torrに、実施形態3ではAlビームを $1.4 \times 10^{-7}$  torr, Gaビームを $6.3 \times 10^{-7}$  torrに、実施形態4ではAlビームを $4.5 \times 10^{-7}$  torrとした。

#### 【0039】

$\text{NH}_3, \text{As}_4$ の供給量、成長温度などのその他の成長条件は実施形態1と同一とした。

。

#### 【0040】

このようにして作製した試料を実施形態1の場合と同様の方法で二結晶X線回折法にて窒素混晶比を測定したところ、実施形態2,3,4において、それぞれ0.3%, 0.7%, 2.5%であった。

#### (比較例1)

$\text{NH}_3, \text{As}_4$ の供給量、成長温度、成長レートなどの成長条件を実施形態1と同一とし、AlGaAs層3とAlGaAsN層4におけるAl混晶比を0%としたことのみ異なる図1と同一構造の試料を作製した。つまり、層3はGaAs、層4はGaAsN層である。

#### 【0041】

このようにして作製した試料を実施形態1の場合と同様の方法で二結晶X線回折法にて窒素混晶比の測定を試みたが、X線回折においては組成として窒素が混晶化されていることを確認することが出来なかった。SIMS法により層4中の窒素組

成を測定したところ、窒素の原子密度は $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (混晶比換算では0.001%)であり、格子定数やバンド構造に影響を与えるほどの窒素の結晶中への取り込みが生じないことがわかった。

#### (比較例2,3)

窒素原料としてDMeHy(比較例2)、プラズマ化されたN<sub>2</sub>(比較例3)を用いて、比較例1と同一のGaAs層3とGaAsN層4とが積層された図1に示す構造の試料を作製した。比較例2におけるDMeHyの流量は2cc/min(基板位置でのピーム圧力は $2.4 \times 10^{-6} \text{ torr}$ )とした。比較例3におけるN<sub>2</sub>流量は0.3cc/min, プラズマ電力200Wとした。

#### 【0042】

このようにして作製した試料を実施形態1の場合と同様の方法で二結晶X線回折法にて窒素混晶比を測定したところ、比較例2,3において、それぞれ1.6%, 1.2%であった。

#### 【0043】

以下に、実施形態1~4、比較例1~3を参照しながら、本発明の作用と効果について述べる。

#### 【0044】

実施形態1~4と比較例1とは同じNH<sub>3</sub>を原料として窒素の混晶化を試みているにもかかわらず、実施例1~4では比較例1よりも数百倍から数千倍の窒素が固相中に取り込まれている。比較例1において窒素の混晶比が著しく低いのは、NH<sub>3</sub>が安定な分子であり、550°Cという基板温度では原料の熱分解または表面吸着の効率が著しく低いことによっている。また、NH<sub>3</sub>の供給量を比較例1の10倍に増加しても窒素の取り込みはNH<sub>3</sub>の供給量に比例して増加することはなかった。

#### 【0045】

一方、層4にAlを添加した実施形態1~4においては、比較例1と同じNH<sub>3</sub>を同じ条件で供給しているにもかかわらず、窒素が組成オーダーで混晶化されている。さらに、窒素の組成は、NH<sub>3</sub>の供給量が同じであってもAlの混晶比の増加に比例して線形に増加している。このことは、原料の利用効率が低いNH<sub>3</sub>が、結晶表面上にAlが存在する場合には、Alによる分解触媒的な作用を受けて活性な状態への分解が促進される、あるいはNH<sub>3</sub>の分解により生じた化学種がAlを介して成長層表

面に吸着しやすくなっていることによって生じる。その結果、NH<sub>3</sub>原料の利用効率が、Alの添加量に応じて数百倍から数千倍のオーダーで著しく増加する。

#### 【0046】

つまり、NH<sub>3</sub>を窒素原料として用いて窒素の結晶中への取り込みを行う際に、結晶にAlを添加することは、NH<sub>3</sub>の分解・窒素の吸着を促進させ、原料の利用効率を著しく増加させる点で、非常に効果的であると言える。

#### 【0047】

また、実施形態1～4で作製された結晶について、添加したAl混晶比と取り込まれたN混晶比とを、図3にまとめて示した結果から、Alの添加量によって窒素の取り込み効率が変化し、NH<sub>3</sub>の供給量が同じであってもAlの添加量によってN混晶比を0.001%～2.5%の広い範囲で制御することが可能であることがわかる。

#### 【0048】

一方、窒素原料にDMeHyを用いた比較例2では原料の分解温度が低い為に、また、プラズマ化されたN<sub>2</sub>を用いた比較例3では原料があらかじめ分解・活性化されている為に、NH<sub>3</sub>を用いた場合と異なってAlの添加なしに窒素を組成オーダーで混晶化することが出来、原料の利用効率も比較的高い。しかしながら、実施形態1、比較例2,3において作製された層4における残留不純物密度をSIMS法で測定した結果、また、エッチピット密度を測定した結果、表1に示す結果が得られた。

#### 【0049】

【表1】

	実施形態1	比較例2	比較例3
残留炭素 不純物濃度	<1×10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup> (SIMS測定下限以下)	2×10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	<1×10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup> (SIMS測定下限以下)
エッチピット密度	~2×10 <sup>3</sup> cm <sup>-2</sup>	~7×10 <sup>4</sup> cm <sup>-2</sup>	~6×10 <sup>5</sup> cm <sup>-2</sup>

すなわち、DMeHyを原料に用いた場合には層4中への高濃度の炭素不純物の混入があり、純度の低い膜しか得られない。ラジカル化されたN<sub>2</sub>を用いた場合には、

プラズマによるダメージによって欠陥密度の高い膜しか得られない。これらの膜では、半導体レーザの活性層に適用した時に高利得を期待することができない。一方で、Alによって表面分解・吸着が促進されたNH<sub>3</sub>を原料に用いた場合には、残留不純物密度が小さく、かつ欠陥密度の低い、窒素と砒素とを混晶化した膜を得ることが可能となり、窒素の混晶化に伴う結晶性の劣化が生じないことがわかる。

#### 【0050】

以上のように、窒素と窒素以外のV族元素を両方有する結晶を作製する際に、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、かつAlによってNH<sub>3</sub>の分解・吸着を助けてその利用効率を著しく向上することにより、従来よりも残留不純物が少なくかつ欠陥密度の低い結晶を得ることが出来るようになった。

#### 【0051】

上記の実施形態1～4、比較例1においては基板温度を550℃に固定して、Alの添加量と窒素の取り込みとの相関について本発明の特徴を説明してきた。以下の実施形態5、6及び比較例4、5においては、NH<sub>3</sub>を窒素原料に用い、Alによってその利用効率を向上した場合について、基板温度に関する本発明の特徴について説明する。

#### (実施の形態5、6)

AlGaAs層3とAlGaAsN層4におけるAl混晶比を、実施形態2と同じ10%とし、基板温度を640℃(実施形態5)及び450℃(実施形態6)としたことのみ異なる、図1の構造の試料を作製した。それぞれの試料を作製する時の他の成長条件は実施形態2と同一とした。

#### 【0052】

このようにして作製した試料を実施形態1の場合と同様の方法で二結晶X線回折法にて窒素混晶比を測定したところ、実施形態5、6において、それぞれ0.9%、0.2%であった。また、この数値は、SIMS法により測定した結果と一致していた。

#### (比較例4、5)

AlGaAs層3とAlGaAsN層4におけるAl混晶比を、実施形態2と同じ10%とし、基板温度を680℃(比較例4)及び400℃(比較例5)としたことのみ異なる、図1の構造の

試料を作製した。それぞれの試料を作製する時のその他の成長条件は実施形態2と同一とした。

#### 【0053】

比較例4において作製した試料をX線回折法にて構造解析したところ、層4は、AlGaAsN相とAlGaN相とに相分離していることがわかった。

#### 【0054】

比較例5において作製した試料を実施形態1の場合と同様の方法で二結晶X線回折法にて窒素混晶比の測定を試みたが、X線回折においては組成として窒素が混晶化されていることを確認することが出来なかった。SIMS法により層4中の窒素組成を測定したところ、窒素の原子密度は $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、格子定数やバンド構造に影響を与えるほどの窒素の結晶中への取り込みが生じないことがわかった。

#### 【0055】

以下に、実施形態2,5,6、比較例4,5を参照しながら、本発明の作用と効果について述べる。

#### 【0056】

実施形態2,5,6、比較例4において示した基板温度と窒素混晶比との相関を図4にまとめて示す。図4からは窒素の取り込みには基板温度にも強く依存することが明確となり、基板温度を450°C以上の範囲で組成オーダーでの窒素の混晶化が可能となる。これは、NH<sub>3</sub>に対する分解触媒として機能しているアルミニウムの、触媒特性の温度依存性を反映している。ただし、基板温度を680°Cよりも高くした場合には、AlGaNなどの高温で発生やすい窒化物相が混在して相分離を起こすために好ましくないことがわかる。

#### 【0057】

上記の実施形態1～6においては、V族元素に砒素と窒素とを含む化合物半導体の結晶成長に関して本発明の特徴を説明してきた。つづく、以下の実施形態7～10においては、V族元素に燐又はアンチモンと、窒素とを含む場合に適用した実施の形態について説明する。

(実施の形態7)

本実施形態では、 $\text{NH}_3$ を窒素原料とし、GaAs基板に格子整合する $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.43}\text{I}_{0.52}\text{P}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ 層をGaAs基板上に結晶成長した。成長温度は550°Cとした。Alの無い場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率が著しく小さく、格子定数や禁制帯幅に影響を与える組成オーダーでの窒素の混晶化を行うことが出来なかった。一方Alを添加した場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率は約100倍程度上昇し、窒素を3%混晶化した結晶を作製することができた。作製された結晶は、炭素不純物を含まず、また、エッチピット密度も小さく、優れた結晶性を示した。

#### (実施の形態8)

本実施形態では、 $\text{NH}_3$ を窒素原料とし、InPに格子整合する $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{As}_{0.01}\text{P}_{0.961}\text{N}_{0.025}$ 層をInP基板上に結晶成長した。成長温度は550°Cとした。Alの無い場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率が著しく小さく、格子定数や禁制帯幅に影響を与える組成オーダーでの窒素の混晶化を行うことが出来なかった。一方Alを添加した場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率は約100倍程度上昇し、窒素を2.5%混晶化した結晶を作製することができた。作製された結晶は、炭素不純物を含まず、また、エッチピット密度も小さく、優れた結晶性を示した。

#### (実施の形態9)

本実施形態では、 $\text{NH}_3$ を窒素原料とし、Siに格子整合する $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{P}_{0.978}\text{N}_{0.022}$ 層をSi傾斜基板上に結晶成長した。成長温度は600°Cとした。Alの無い場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率が著しく小さく、格子定数や禁制帯幅に影響を与える組成オーダーでの窒素の混晶化を行うことが出来なかった。一方Alを添加した場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率は約100倍程度上昇し、窒素を2.2%混晶化した結晶を作製することができた。作製された結晶は、炭素不純物を含まず、また、エッチピット密度も小さく、優れた結晶性を示した。

#### (実施の形態10)

本実施形態では、 $\text{NH}_3$ を窒素原料とし、GaAsに格子整合する $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}_{0.803}\text{Sb}_{0.142}\text{N}_{0.055}$ 層をGaAs基板上に結晶成長した。成長温度は550°Cとした。Alの無い場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率が著しく小さく、格子定数や禁制帯幅に影響を与える組成オーダーでの窒素の混晶化を行うことが出来なかった。一方Alを添加した場合、 $\text{NH}_3$ の分解・吸着効率は約100倍上昇し、窒素を5.5%混晶化した結晶を作

製することができた。作製された結晶は、炭素不純物を含まず、また、エッチピット密度も小さく、優れた結晶性を示した。

## 【0058】

上記実施形態7~10において、AlによってNH<sub>3</sub>の分解・吸着を助けてその利用効率を著しく向上し、残留不純物が少なくかつ欠陥密度の低い結晶を得ることが出来るのは、窒素以外のV族元素が砒素である場合に限らず、燐、アンチモン、あるいはそれらを複数含んでいる場合も同様であった。

## 【0059】

以下の実施形態11及び比較例6~8においては、これまでに説明した結晶成長方法を発光素子の作製に用いた場合について具体的に説明する。

## (実施の形態11)

本実施形態では、図5に示すような波長1.3μmで発振する半導体レーザ20を作製した。波長1.3μmは、石英系光ファイバーの波長分散が極小となる波長であり、光ファイバーを用いた光通信において重要な波長である。この半導体レーザ20は、n型GaAs基板(300μm)21と、この上に積層されたn型GaAsバッファ層(0.5μm)22、n型Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As下クラッド層(1μm)23、ノンドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Asガイド層(0.1μm)24a、ノンドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.58</sub>In<sub>0.32</sub>N<sub>0.019</sub>As<sub>0.981</sub>井戸層(+2%圧縮歪, 6nm)25、ノンドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Asガイド層(0.1μm)24b、およびp型Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>As上クラッド層(1μm)26と、p<sup>+</sup>型GaAsコンタクト層(0.5μm)27及び窒化シリコン電流狭窄層28と、これらの積層構造体を挟むAuGe電極金属29aおよびAuZn電極金属29bとからなる。

## 【0060】

上記の半導体レーザの構造は、Al原料、Ga原料、In原料、As原料、N原料として、それぞれTMAI(トリメチルアルミニウム)、TMGa(トリメチルガリウム)、TMIn(トリメチルインジウム)、AsH<sub>3</sub>(アルシン)、NH<sub>3</sub>(アンモニア)を用いた、CBE(ケミカルビームエピタキシャル成長)法により作製した。なお、As原料を固体砒素(As<sub>4</sub>あるいはAs<sub>2</sub>)に置き換えたMO-MBE(有機金属分子線エピタキシャル成長)法によっても、また、III族原料を固体原料に置き換えたGS-MBE(ガスソース分子線エピタキシャル成長)法によっても、また、実施形態1と同じようにAs原料とIII族

原料と共に固体原料としてN原料だけNH<sub>3</sub>ガスを用いたMBE法によっても同様に実施することが出来る。クラッド層およびコンタクト層の伝導型制御は、n型層作製時には固体Siを原料に用いたSiドーピングを、p型層作製時には固体Beを原料に用いたBeドーピングにより行った。結晶成長時の基板温度は640℃とし、成長速度1μm/hrとした。井戸層25であるAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.58</sub>In<sub>0.32</sub>N<sub>0.019</sub>As<sub>0.981</sub>作製時には、NH<sub>3</sub>の流量を5cc/minとし、NH<sub>3</sub>の分解・吸着を助ける為に混晶比10%のAlを添加している。

### 【0061】

このようにして作製した半導体レーザ20は、波長1.31μmで室温において連続発振した。その時の発振閾値電流は、幅2.5μmのリッジ型導波路を作製した場合において、15mAであった。また、特性温度(T<sub>g</sub>)は175Kであった。さらに、半導体レーザ素子は85℃、10mWにおけるエージング試験の結果、1万時間以上、劣化が見られなかった。

#### (比較例6)

井戸層25にAlが添加されていない点だけが異なり、他の構造・作製方法は実施形態11と同じ半導体レーザの作製を試みた。窒素原料はNH<sub>3</sub>である。しかしながら、井戸層25の作製時に実施形態11と同量のNH<sub>3</sub>原料を供給しても窒素は0.002%程度しか混晶化することが出来なかった。これはNH<sub>3</sub>の分解・吸着効率が極めて低い為であり、レーザの発振波長は1.08μmであった。

#### (比較例7,8)

井戸層25にAlが添加されていない点だけが異なり、他の構造・作製方法は実施形態11と同じ半導体レーザの作製を、窒素原料をDMeHyに代えて(比較例7)、さらにはプラズマ化されたN<sub>2</sub>に代えて(比較例8)作製した。比較例6とは異なり、井戸層25にAlを添加することなしに窒素を混晶化することが出来た。作製した半導体レーザは、井戸層25の組成をGa<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>N<sub>0.01</sub>As<sub>0.99</sub>に調節することで波長1.31μmで室温において連続発振した。その時の発振閾値電流は、幅2.5μmのリッジ型導波路を作製した場合において、比較例7においては37mA、比較例8においては32mAであった。また、特性温度(T<sub>g</sub>)は比較例7においては85K、比較例8においては90Kであった。半導体レーザ素子は85℃、10mWにおけるエージング試験の結果

、比較例7,8共に、500時間程度で動作電流が20%以上上昇し、著しい劣化が見られた。

#### 【0062】

以下に、実施形態11、比較例6~8を参照しながら、本発明の作用と効果について述べる。

#### 【0063】

実施形態11、比較例6共に、量子井戸層25作製時の窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用いているが、Alを添加していない比較例6においては結晶中に十分な窒素を混晶化することが出来なかった。この時の窒素混晶比は0.002%(原子密度 $4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )程度であり、この程度ではバンド構造・格子定数への影響は皆無に近い。NH<sub>3</sub>の供給量を、比較例6の10倍に増加しても窒素の取り込みはNH<sub>3</sub>の供給量に比例して増加することではなく、飽和傾向を示した。光ファイバーを用いた光通信において重要である波長1.3μmでのレーザ発振を実現するためには窒素の混晶比を1~2%程度にまで高めることによって禁制帯幅を狭くしなければならないが、単にNH<sub>3</sub>を窒素原料に用いた場合には、そのような結晶を作製することが出来ない。これに対して低混晶比のAlを添加した実施形態11では、Alを添加していない場合と同じNH<sub>3</sub>供給量でもおよそ1000倍の窒素が混晶化されるようになった。これは実施形態1の場合と同様、Alを添加することによりNH<sub>3</sub>の分解・窒素の吸着を促進させ、原料の利用効率を著しく増加していることによっており、本発明によって初めて結晶性に優れた1.3μm波長の活性層を得ることが出来るようになった。

#### 【0064】

一方、従来の様に低温で原料の分解が可能なDMeHy、ラジカル化されたN<sub>2</sub>を用いた比較例7,8においては窒素を混晶化させることによって波長1.3μmでレーザ発振することができるものの、井戸層25の炭素残留不純物が多い(比較例7)、あるいはプラズマによるダメージのために結晶欠陥が多い(比較例8)ために、実施形態11と比較し、十分な光学利得と劣化耐性をもったレーザ素子が作製されるに至らない。

#### 【0065】

ところで、活性層(井戸層25)へAlを混晶化すると、Alの混晶化に伴って禁制帯

幅が拡大し、発振波長が短くなる。そこで、実施形態11では、Alの混晶化に伴う禁制帯幅の拡大をキャンセルし、かつ格子定数が変化しないように窒素とインジウムの混晶比を調節した。図6は、Alの混晶比と、 $1.3\mu m$ の波長を得る為の窒素とインジウムの混晶比との関係を示すものである。この時、井戸層の圧縮歪量は2%に保たれている。実施形態11でのAl混晶比10%の場合には、Alを混晶化しない比較例7,8の場合に対して窒素混晶比を約1.7倍、インジウム混晶比を約1.07倍増加させることによって同じ発振波長を保つ様に調節すれば良い。

#### 【0066】

実施形態12においては、これまでに説明した結晶成長方法を応用し、特定の領域に選択的に窒素を混晶化する方法、及びその素子への適用例について具体的に説明する。

#### (実施の形態12)

本実施形態では、 $NH_3$ を窒素原料としてV族元素にAsとNとを混晶化した結晶を作製する際に、Alの添加の有無で窒素の取り込みを100～1000倍程度のオーダーで変化させることができることを利用して、一回の結晶成長でコア層が二次元的に半導体で埋め込まれた光導波路を作製した。

#### 【0067】

作製方法は、III族原料には固体ソース、窒素原料にはガスソースの $NH_3$ を用いている点は実施形態1で用いたものと同じMBE法であるが、As源にもガスソースの $AsH_3$ としたGS-MBE(ガスソースMBE)法としている点が異なる。ただし、実施形態1と同じ固体Asを用いても同様の結果は得られる。基板、成長温度は、GaAs(100)面、640°Cとした。実施形態1と大きく異なる点は、図7(a)に示されている様に、Al原料を供給するKセル31とGaAs基板37との間に、Alビームの一部だけを通す幅2 $0\mu m$ 長さ1mmの長方形状の開口34が設けられた遮閉板33(図7(b))が設置されている点である。Al以外の原料を供給するKセル32及びガスセルには遮閉板が設置されていない。

#### 【0068】

図8に示した断面図を参照しながら、作製した光導波路の作製プロセスを、段階を追って説明する。まず、半絶縁性GaAs基板41の上に、GaAsバッファ層42を0.

$5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 下クラッド層43を $1\text{ }\mu\text{m}$ を基板の全面に作製する(図8(a))。下クラッド層の作製時には、遮閉板33を設置しないでAl原料を基板の全面に供給する。

## 【0069】

次にコア層を作製するわけであるが、この時には $\text{NH}_3$ ビームを供給すると同時に、Alセル31と基板37との間に遮閉板33を設置してAlを供給する。Alビームは、遮閉板33の開口部34を通り抜けた部分のみ成長層に達し、ストライプ状の限られた領域44にだけAlが供給される。他の原料である $\text{Ga}, \text{As}_4, \text{NH}_3$ は基板全面に照射されている。この時、Alが供給されたストライプ状の領域44に照射される $\text{NH}_3$ ビームは、分解・吸着が著しく促進されて、窒素が組成として取り込まれる。一方、Alが遮閉された領域45に照射される $\text{NH}_3$ ビームからは窒素が組成オーダーで取り込まれることはない。この様にしてコア層44を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで作製した。ストライプ状の領域44の組成は $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}_{0.96}\text{N}_{0.04}$ であった。一方でストライプの外の領域45の組成は $\text{GaAs}$ であり、窒素が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度含まれているに過ぎなかった。

## 【0070】

次にこの上に $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 上クラッド層46を $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{GaAs}$ キャップ層47を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ を基板の全面に作製した。

## 【0071】

作製された構造における屈折率の分布は、上下クラッド層43, 46( $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ )、横閉じ込め層45( $\text{GaAs}$ )、コア層44( $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}_{0.96}\text{N}_{0.04}$ )の順で大きくなり、高屈折率のコア層が低屈折率材料で埋め込まれた形となる。特に、N以外のV族元素を組成とするIII-V族混晶に窒素を混晶化した場合、窒素の混晶化に伴って急激に屈折率が高くなる物性があり、わずかな窒素を部分的に混晶化することによって大きな屈折率分布を得ることができる。作製した光導波路にのコア層44へ外部から波長 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の光を入射すると、入射光はコア層に二次元的に閉じ込められて効率的に導波することが確認された。

## 【0072】

なお、実施形態12にて用いた遮閉板33における開口部34の形状・配置・寸

法は、任意に設定することができ、任意の形状・配置・数・寸法でAlGaAsN層を選択成長することが可能であった。また、本実施例で示した光導波路のみならず、同様の方法にて埋め込みヘテロ型レーザ、量子細線、あるいは三次元的に埋め込まれた量子ドットなどを作製することも可能である。

#### 【0073】

なお、本実施形態では、Alを一部の領域にだけ供給する為に開口部を有する遮閉板を用いたが、他の方法によってAlの供給分布を作ることも出来る。

#### 【0074】

実施形態13～24及び比較例9においては、窒素の取り込みをより増大させることの出来る方法について具体例を示しながら説明する。

(実施の形態13)

本実施形態では、 $\text{NH}_3$ を窒素原料としてAlGaAsNを作製する際に、実施形態1～4よりも更に窒素混晶比が大きくかつ良好な結晶性を有するAlGaAsN結晶を作製する方法を実施したものである。本実施形態では、結晶成長方法は実施形態1と同じMBE法であり、各元素の原料、成長時の基板温度、用いた基板も実施形態1と同じである。

#### 【0075】

実施形態1においては、AlGaAsN層を作製する時に全ての原料を同時に供給していたが、ここでは、図9に示すシーケンスにより原料を交互に供給した。すなわち、まず工程Aでは、AlとGaだけを供給し、 $\text{As}_4$ と $\text{NH}_3$ とは供給しない。この時に、AlとGaのビーム圧力をそれぞれ $1.6 \times 10^{-8}$  torr,  $2.8 \times 10^{-7}$  torrとし、供給時間を2.0秒間とすることにより、基板表面に合計が1原子層のAlとGaを、1:9の割合で吸着することができる。次に工程Bでは、 $\text{NH}_3$ だけを供給し、Al, Ga,  $\text{As}_4$ は供給しない。 $\text{NH}_3$ の供給量は5.0cc/minとし、供給時間は10秒間とした。次に工程Cでは、 $\text{As}_4$ だけを供給し、Al, Ga,  $\text{NH}_3$ は供給しない。 $\text{As}_4$ のビーム圧力は $5.0 \times 10^{-6}$  torrであり、供給時間は3秒間とした。以上の工程Aから工程Cを複数回繰り返すことにより、層厚 $0.1 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{AsN}$ 層を作製した。このようにして作製されたAlGaAsN層における窒素混晶比は、5.1%であった。

(実施の形態14,15)

実施形態13における工程BでのNH<sub>3</sub>の供給時間を、5秒間(実施形態14)、15秒間(実施形態15)としたことが異なる以外は実施形態13と同じとし、層厚0.1μmのAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>AsN層を作製した。このようにして作製されたAlGaAsN層における窒素混晶比は、実施形態14,15それぞれにおいて2.6%,7.4%であった。

## (比較例9)

実施形態13における工程Aで供給するIII族元素を、Gaだけとしたことが異なる以外は実施形態13と同じとし、層厚0.1μmのGaAsN層の作製を試みた。工程AでのGaのビーム圧力は $3.3 \times 10^{-7}$  torrとし、供給時間を2.0秒間とすることにより、基板表面に1原子層のGaを吸着した。このようにして作製されたGaAsN層における窒素濃度は、SIMS法による測定により、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (混晶比換算で0.0022%)であることがわかった。

## 【0076】

以下に、実施形態13～15、比較例9を参照しながら、本発明の作用と効果について述べる。

## 【0077】

本願発明者の検討の結果、超高真空中で450～640°C程度に加熱されたGaAsにNH<sub>3</sub>ビームを照射した場合と、AlGaAsに照射した場合とで、NH<sub>3</sub>ビームと基板表面との相互作用が大きく異なることを見い出した。より具体的には、電子線回折によって基板表面を観察しながら、基板温度600°CにてGaAs基板表面にNH<sub>3</sub>ビーム( $3.9 \times 10^{-6}$  torr程度)を60分程度の長時間照射し続けても、基板表面はGaAsのまま保たれ、窒素が全く吸着しないことがわかった。それに対し、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As(x=0.05～1.0)へ供給した場合には数分から數十分程度で素早く窒化されて、表面はAlGaNに変質することが電子線回折像の観察結果からわかった。また、その時の窒化速度は表面のAl混晶比に比例することがわかった。NH<sub>3</sub>ビームを照射する基板表面にAlがある場合には、NH<sub>3</sub>の表面分解・吸着が著しく促進される。

## 【0078】

実施の形態13～15は、上記に示した、Alを含む表面でのNH<sub>3</sub>の表面分解・吸着の促進効果を利用して、より高い窒素混晶比のAlGaAsN結晶の作製を試みたものである。まず工程Aにより基板表面に吸着したAl原子とGa原子が露出した状態で

、 $\text{NH}_3$ ビームを供給している。 $\text{NH}_3$ は、Alを含んだIII族露出面で分解され、窒素原子の吸着が生じる。 $\text{NH}_3$ ビームの照射時間を1分以上の長時間とすると表面にAlGaNの結晶が生じることがRHEEDによる表面観察で確認されるが、供給時間を実施形態13～14に示した程度に短時間とすれば窒化物の析出がなく一定量の窒素原子が吸着する。

#### 【0079】

一方で比較例9のように工程AでAlを供給しない場合には、 $\text{NH}_3$ ビームを照射しても窒素原子の吸着は生じなかった。 $\text{NH}_3$ ビームの照射時間を1時間以上としてもGa原子だけが露出している場合には表面窒化は生じない。 $\text{NH}_3$ ビームを用いる場合、表面のAl原子の有無が、窒素を吸着するかしないかを明確に決める結果となつた。引き続く工程Cでは、 $\text{As}_4$ だけを供給し、III族表面に窒素が吸着していない部分を砒素でカバーする。砒素は、III族原子が露出している部分にだけ吸着し、それ以上の過剰な量を供給しても表面に吸着しないで蒸発するのみであった。このようにして工程AからCによりAlGaNの一分子層が形成され、このサイクルを複数回繰り返すことによって所定の層厚の結晶を得ることができた。

#### 【0080】

図10には、実施形態13～15によって作製した試料における窒素の取り込み量(混晶比)と工程Bでの $\text{NH}_3$ 供給時間との相関を示す。窒素の取り込み量は工程Bにおける $\text{NH}_3$ の照射時間によって制御され、全ての原料を同時に供給して作製した実施形態1～4よりも、同じ原料供給量、同じ基板温度であっても窒素の取り込みを大幅に増加させることができた。一方で窒素の取り込みの増加に伴うエッチピット密度の増加は無く、相分離を起こさず、良好な結晶が成長される。

#### 【0081】

なお、実施形態13～15では、Alを含むIII族原料の供給(工程A)、 $\text{NH}_3$ の供給(工程B)、 $\text{As}_4$ の供給(工程C)とし、この一サイクルで1分子層の結晶成長を行つたが、一サイクルで作製される結晶は必ずしも1分子層である必要はなく、一分子層以下であれば任意の量で実行することができる。ただし一分子層を超えると、工程Aにおいて過剰なIII族元素のドロップレットが生じて、表面の荒れた結晶が作製された。なお、工程AにおいてIII族元素の供給量をちょうど1原子層でストッ

する為に、III族元素の原料を有機金属化合物とし、セルフリミッティング効果を用いることも可能であることは言うまでもない。

### 【0082】

また、実施形態13～15での一サイクルにおける成長工程は、次に示す種々の変形が可能であった。

#### (実施の形態16)

実施形態13の変形例である。工程Bでの $\text{NH}_3$ の供給の後、工程B' として1原子層以下のIII族元素(Alを含んでも、含まなくてもよい)を供給し、引き続く工程Cにおいて $\text{As}_4$ を供給する方法でも、同様の高品質の結晶を作製することができた。

#### (実施の形態17)

実施形態13の変形例である。工程Bにおいて、 $\text{NH}_3$ と同時に $\text{As}_4$ を供給した。実施形態13と同様の高品質の結晶を作製することが可能であった。工程Bで $\text{NH}_3$ と同時に $\text{As}_4$ を供給することは、既に成長された結晶からのAsの蒸発を抑えることが出来る点で有効であるものの、成長層への窒素の取り込みは低下した。工程Bにおいて $\text{NH}_3$ と同時に $\text{As}_4$ を供給すると、 $\text{NH}_3$ よりも $\text{As}_4$ の方がIII族面への付着確率が高い為、表面に露出しているAlを含むIII族原子がAsで終端されてしまい、Alによる $\text{NH}_3$ の分解、吸着促進効果が妨げられ、窒素の取り込みが低下する。

#### (実施の形態18)

実施形態13の変形例である。工程Bにおいて $\text{NH}_3$ の供給を行った後、5秒間の待ち時間を置いて、工程Cを実行した。この場合、 $\text{NH}_3$ の雰囲気への残留の影響が低減され、窒素の吸着量をより正確に制御できるようになった。

#### (実施の形態19)

実施形態13の変形例である。工程Cにおいて $\text{As}_4$ の供給を行った後、10秒間の待ち時間を置いて、工程Aを実行した。この場合、Asの雰囲気への残留の影響が低減され、工程Aにおいて供給するIII族元素が均一に基板表面に吸着し、表面状態の良好な層が作製できるようになった。

### 【0083】

これら実施形態16～19に示した変形のポイントは、適宜組み合わせて実行することが可能であった。

## (実施の形態20)

実施形態13において、工程Aで供給するIII族元素をAl, Ga, Inの三種類とし、Al, Ga, Inの比率が5:65:30となる一原子層分のIII族原料を供給した。工程Bで供給するNH<sub>3</sub>は、窒素原子が表面に1.5%だけ吸着するようにNH<sub>3</sub>ビーム強度と供給時間を調節した。工程Cは実施形態12と同じである。このようにして層厚6nmのAlGaInNAsを作製し、上下をGaAsからなるワイドギャップ結晶で挟んだ構造としたところ、波長1.3μmで発光する高品質な単一量子井戸を作製することができた。

## (実施の形態21)

実施形態13において、基板をGaAsとし、基板温度を550℃とした。また、工程Aで供給するIII族元素をAlとGaとInとし、工程Cで供給するV族元素をPとした。その結果、GaAs基板に格子整合するAl<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.43</sub>In<sub>0.52</sub>P<sub>0.97</sub>N<sub>0.03</sub>層を高品質に作製することができた

## (実施の形態22)

実施形態13において、基板をInPとし、基板温度を550℃とした。また、工程Aで供給するIII族元素をAlとInとし、工程Cで供給するV族元素をAsとPとした。その結果、InP基板に格子整合するAl<sub>0.05</sub>In<sub>0.95</sub>As<sub>0.014</sub>P<sub>0.96</sub>N<sub>0.025</sub>層を高品質に作製することができた。

## (実施の形態23)

実施形態13において、基板をSiとし、基板温度を600℃とした。また、工程Cで供給するV族元素をPとした。その結果、Si基板に格子整合するAl<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>P<sub>0.978</sub>N<sub>0.022</sub>層を高品質に作製することができた。

## (実施の形態24)

実施形態13において、基板温度を550℃とした。また、工程Cで供給するV族元素をAsとSbとした。その結果、GaAs基板に格子整合するAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As<sub>0.803</sub>Sb<sub>0.142</sub>N<sub>0.055</sub>層を高品質に作製することができた。

## 【0084】

実施形態13～24において作製された結晶においても、従来の方法によって作製されたものよりも、格段に残留炭素不純物濃度が低く、またエッチピット密度の少ない良質の結晶であった。

## 【0085】

上記実施形態13～24においては、Alを含むIII族終端面を最表面に形成し、そこへNH<sub>3</sub>を照射することによって窒素原子を効率的に表面に吸着させることができることを利用した結晶成長方法のシーケンスを示したものである。それに対し、以下の実施形態25～28では、Alを含む結晶のV族(ただし窒素以外の砒素、磷、アンチモンなど)終端面にNH<sub>3</sub>を照射した場合に、V族元素(ただし窒素以外の砒素、磷、アンチモンなど)の一部を窒素に置換することができるを利用した結晶成長のシーケンスを示したものである。

## (実施の形態25)

本実施形態では、結晶成長方法は実施形態1と同じMBE法であり、各元素の原料、成長時の基板温度、用いた基板も実施形態1と同じである。ここでは、図11に示すシーケンスにより原料を供給した。すなわち、まず工程Aでは、Al, Ga, As<sub>4</sub>を供給し、AlGaAsの薄層を形成する。この時に、Al, Ga, As<sub>4</sub>のビーム圧力をそれぞれ $1.6 \times 10^{-8}$  torr,  $2.8 \times 10^{-7}$  torr,  $1.0 \times 10^{-5}$  torrとし、供給時間を2.0秒間とすることにより、基板表面に一分子層を形成することができる。この時、As圧力が十分高いので、(4×2)の表面超構造を形成し、最表面はAs原子で終端したAs安定化面となる。次に工程Bでは、このAs表面にNH<sub>3</sub>だけを供給し、Al, Ga, As<sub>4</sub>は供給しない。NH<sub>3</sub>の供給量は5.0cc/minとし、供給時間は10秒間とした。この時、最表面のAsの一部が窒素原子で置換される。以上の工程A,Bを複数回繰り返すことにより、層厚0.1μmのAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>AsN層を作製した。このようにして作製されたAlGaAsN層における窒素混晶比は、3.0%であった。

## (比較例10)

実施形態25における工程A(図11)で供給する原料を、GaとAs<sub>4</sub>だけとしてGaAsの薄層を形成したことが異なる以外は実施形態13と同じとし、層厚0.1μmのGaAsN層の作製を試みた。工程AでのGaのビーム圧力は $3.3 \times 10^{-7}$  torrとし、供給時間を2.0秒間とすることにより、基板表面に1分子層のGaAsを形成することができる。このようにして作製されたGaAsN層における窒素濃度は、SIMS法による測定により、 $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (混晶比換算で0.001%)であることがわかった。

## 【0086】

以下に、実施形態25、比較例10を参照しながら、本発明の作用と効果について述べる。

### 【0087】

本願発明者の検討の結果、超高真空中で450～640℃程度に加熱されたGaAsにNH<sub>3</sub>ビームを照射した場合と、AlGaAsに照射した場合とで、NH<sub>3</sub>ビームと基板表面との相互作用が大きく異なることを見い出した。より具体的には、電子線回折によって基板表面を観察しながら、基板温度600℃にてGaAs基板表面にNH<sub>3</sub>ビーム(3.9 × 10<sup>-6</sup> torr程度)を60分程度の長時間照射し続けても、基板表面はGaAsのまま保たれ、NH<sub>3</sub>との相互作用が生じないことがわかった。それに対し、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As(x=0.05～1.0)へ供給した場合には数秒から数十秒程度照射した場合、砒素原子が窒素原子に置換され、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>AsN混晶層が形成されることがホトルミネッセンス測定によりわかった。Alを含む結晶にNH<sub>3</sub>ビームを照射すると、NH<sub>3</sub>の表面分解・吸着が著しく促進される。

### 【0088】

実施の形態25は、上記に示した、Alを含む結晶でのNH<sub>3</sub>の表面分解・吸着の促進効果を利用して、AlGaAsN結晶の作製を試みたものである。まず工程Aにより形成されたAlGaAsの薄層に、行程BによりNH<sub>3</sub>ビームを供給している。NH<sub>3</sub>は、Alを含んだ結晶表面で分解され、砒素原子と窒素原子との置換が生じる。NH<sub>3</sub>ビームの照射時間を1分以上の長時間とすると表面にAlGaNの結晶が生じることがRHEEDによる表面観察で確認されるが、供給時間を実施形態25に示した程度に短時間とすれば窒化物の析出がなく一定量の砒素原子が窒素原子に置換される。

### 【0089】

一方で比較例10のように工程AでAlを含まない結晶層を形成した場合には、NH<sub>3</sub>ビームを照射しても窒素原子との置換は生じなかった。NH<sub>3</sub>ビームの照射時間を1時間以上としてもAs終端した(2×4)GaAs表面には変化が生じない。NH<sub>3</sub>ビームを用いる場合、結晶のAl組成の有無が、窒素との置換をするかしないかを明確に決める結果となった。このようにして工程A,BによりAlGaAsNの一分子層が形成され、このサイクルを複数回繰り返すことによって所定の層厚の結晶を得ることができた。

## (実施の形態26)

本実施形態は、実施形態25の変形例であり、実施形態25における工程Aで成長するAlGaAs層を2分子層とした点だけが異なる。つまり、工程AでのAlGaAsの成長時間を実施形態25の2倍として2分子層を形成し、引き続いて工程Bを行うことによってAlGaAsの砒素原子を窒素原子で置換することによってAlGaAsN層の2分子層を形成し、このサイクルを複数回繰り返すことによって所定の層厚の結晶を得ることができた。これは、AlGaAs層へNH<sub>3</sub>ビームを短時間照射すると、置換される砒素原子は最表面層のみならず、およそ十数nmの深さまで窒素が入り込むことを利用したものであり、工程Aで形成された2分子層のAlGaAsは2層共に砒素原子が窒素原子に置換されてAlGaAsN結晶となった。この方法によると、所定の層厚の結晶を得ようとする場合に、実施形態25の方法よりも原料供給の切り替え回数を減らすことが可能である点で有利である。

## 【0090】

なお、工程Aで形成するAlGaAs層を2分子層としたが、3分子層、5分子層など、窒素置換可能な範囲であれば任意の層数としてよいことは言うまでもない。また、2.5分子層とするなど、ぴったり自然数分子層である必要はない。

## (実施の形態27)

本実施形態は、実施形態26の変形例であり、実施形態26における工程Aを、図12に示す工程A'、A''の2段階とした点が異なる。まず工程A'で、1分子層のGaAs層を成長する。引き続く工程A''で、1分子層のAlGaAs層を成長する。引き続いて工程Bを行うことによって、工程A''で形成されたAlGaAsと、工程A'で形成されたGaAsの砒素原子を窒素原子で置換する。このサイクルを複数回繰り返すことによって所定の層厚の結晶を得ることができた。これは、Alを含む層(工程A''で形成されたAlGaAs)が最表面にあれば、AlによるNH<sub>3</sub>の表面分解・吸着が促進され、その下層のAlを含まない層(工程A'で形成されたGaAs)の砒素原子も窒素に置換されることを利用したものである。この方法によると、所定の窒素混晶比の結晶を得ようとする場合に、結晶中に添加するAlの総量を減らすことが可能であり、Alによる禁制帯幅の変化を減少できる点で有利である。

## 【0091】

なお、工程A', A''で形成する層をそれぞれ1分子層としたが、2分子層, 3分子層など、窒素置換可能な範囲であれば任意の層数としてよいことは言うまでもない。また、2.5分子層とするなど、ぴったり自然数分子層である必要はない。

#### (実施の形態28)

本実施形態は、実施形態27の変形例であり、Al原料だけを間欠的に供給している点に特徴がある。本実施形態での各原料の供給シーケンスを図13に示す。まず工程Aでは、Ga, As, Nのそれぞれの原料であるGa分子線, As<sub>4</sub>分子線, NH<sub>3</sub>分子線を供給して1分子層のGaAs層を成長する。この段階では窒素の結晶中への取り込みはほとんど生じていない。引き続く工程Bでは、Al, Ga, As, Nのそれぞれの原料であるAl分子線, Ga分子線, As<sub>4</sub>分子線, NH<sub>3</sub>分子線を供給して1分子層のAlGaAsN層を成長する。この段階で、AlによってNH<sub>3</sub>の分解・吸着が促進されており、窒素が結晶中に取り込まれるとともに、工程Aで形成された下層のGaAsの砒素原子の一部も窒素に置換される。このサイクルを複数回繰り返すことによって所定の層厚の結晶を得ることができた。この方法によると、所定の窒素混晶比の結晶を得ようとする場合に、結晶中に添加するAlの総量を減らすことが可能であり、Alによる禁制帯幅の変化を減少できる点で有利である。

なお、工程A, Bで形成する層をそれぞれ1分子層としたが、2分子層, 3分子層など、他の層数としてもよい。工程Aについては窒素置換可能な範囲であれば任意の層数とすることができます。また、2.5分子層とするなど、ぴったり自然数分子層である必要はない。

#### 【0092】

実施形態25～28において作製された結晶においても、従来の方法によって作製されたものよりも、格段に残留炭素不純物濃度が低く、またエッチピット密度の少ない良質の結晶であった。

#### 【0093】

なお、実施形態25から28において、各工程の間に何も原料を供給しない「待ち時間」を設けて残留原料の追い出しを行ってもよい。また、工程BにおいてはNH<sub>3</sub>ガスだけを供給する場合について示したが、砒素原料など他のV族原料などと同時に供給してもよい。この場合、結晶表面からの砒素原子の余分な蒸発を抑制す

ることができる。また、各実施形態ではAlGaAsN結晶を作製する場合についてのみ示したが、AlGaInPN結晶、AlInAsPN結晶、AlGaPN結晶、AlGaAsSbN結晶など、V族組成として窒素と窒素以外の元素を有する結晶を同様の方法によって作製することができる。この場合、工程A,A',A''において、(Al)GaInP層、(Al)InAsP層、(Al)GaP層、(Al)GaAsSb層などの薄層を適宜形成し、工程BにおいてNH<sub>3</sub>を照射することによってV族元素の一部を窒素に置換すればよい。工程Bの直前にAlを組成として含む層を形成していれば、工程BでのNH<sub>3</sub>によるV族元素の窒素置換が促進される。

#### 【0094】

実施形態29及び30においては、細線状の半導体微細構造の作製に応用した例について具体的に説明する。

##### (実施の形態29)

ここでは、半導体層にNH<sub>3</sub>を照射した場合に、Alを含む層だけ選択的に窒素置換が可能であることを、吸収性回折格子を有する利得結合分布帰還型半導体レーザの作製に適用した例について説明する。

#### 【0095】

本実施形態では、結晶成長は、実施形態1と同じ結晶成長装置によって行った。また、In原料として金属Inを追加した。結晶成長時の基板温度は550°Cとした。

#### 【0096】

以下に、図14に示した本実施形態の利得結合分布帰還型半導体レーザ50について、製造手順を追いながら素子構造についても詳しく説明する。

#### 【0097】

まず、低抵抗n型GaAs(100)基板51をMBE装置内に導入し、一回目の結晶成長により次に示す各層を積層した。

#### 【0098】

下クラッド層52：n型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As, 層厚1.0μm

下ガイド層53：ノンドープGaAs, 層厚0.1μm

井戸層54：ノンドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.58</sub>In<sub>0.32</sub>N<sub>0.019</sub>As<sub>0.981</sub>, 層厚6nm

上ガイド層55：ノンドープGaAs, 層厚 $0.1\mu\text{m}$

キャリアプロック層56：p型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , 層厚 $0.1\mu\text{m}$

下部光導波層57：p型GaAs, 層厚 $0.1\mu\text{m}$

埋め込み層58：p型 $\text{Al}_{0.05}\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ , 層厚 $0.03\mu\text{m}$

上部光導波層59：p型GaAs, 層厚 $0.02\mu\text{m}$

ここで、活性層は、波長 $1.3\mu\text{m}$ に利得を持つように井戸層54の材料と層厚が選ばれている。

#### 【0099】

この積層構造をMBE装置から取り出し、二光束干渉露光とドライエッチングによって、上記積層構造の表面にピッチ $0.195\mu\text{m}$ 、深さ $0.1\mu\text{m}$ の矩形の回折格子60を印刻した。回折格子60のピッチは、室温においてプラグ波長が活性層の利得のピーク波長に一致するように選んだ。図15(a)に、印刻した回折格子60の断面を示す。回折格子60の凸部の平坦部分には上部光導波層59が、凹部の平坦部には下部光導波層57が露出している。垂直なエッチング側面には、分断されたAlInGaAsからなる埋め込み層58の側面が露出している。

#### 【0100】

次に、表面に回折格子を印刻したこの積層構造を再びMBE装置内に導入し、超高真空中で基板温度を $550^\circ\text{C}$ に加熱する。ここに、供給量 $5\text{cc}/\text{min}$ の $\text{NH}_3$ ガス分子線を10秒間照射した。この時、回折格子の表面のうち、 $\text{NH}_3$ に対する分解触媒的に作用するAlを含む埋め込み層58だけが $\text{NH}_3$ と反応し、表面に露出している部分のV族原子の3%が窒素原子に置換され、禁制帯幅 $0.82\text{eV}$ のAlGaInAsNに変質し、吸収層65を構成する(図15(b))。 $\text{NH}_3$ を長時間照射すると、埋め込み層58の表面露出部分は窒化物であるAlGaInNに変化するが、本実施形態のような短時間であればV族原子の一部が窒素に置換される程度である。Alを含んでいない上下光導波層57, 59は $\text{NH}_3$ を照射しても反応が生じない。図15(c)に、吸収層65がもたらす吸収係数 $\alpha$ の分布を示しているように、活性層からの波長 $1.3\mu\text{m}$ の誘導放出光を周期的に吸収するようになる。

#### 【0101】

引き続いてMBE装置内で2回目の結晶成長を行い、この回折格子の上に次に示す

各層を積層した。

### 【0102】

上クラッド層61: p型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , 層厚 $0.5\mu\text{m}$

コンタクト層62: p<sup>+</sup>型 $\text{GaAs}$ , 層厚 $0.5\mu\text{m}$

この積層構造をMBE装置から取り出し、通常のホトリソグラフィーとウェットエッティングにより、回折格子に直交する方向に幅 $2\mu\text{m}$ のメサストライプ状にエッティングした。その後、メサストライプの外側をp型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 、n型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 、p型 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ の3層からなる電流狭窄層63a,b,cで埋め込み、上下に電極64a,bを真空蒸着により形成し、劈開により共振器長 $300\mu\text{m}$ に切り出し、図14に示す利得結合分布帰還型半導体レーザ素子を完成了。

### 【0103】

作製した半導体レーザ素子に、上下の電極64a,bを通して電流を流すと、閾値電流 $3\text{mA}$ にて、波長 $1.3\mu\text{m}$ でレーザ発振した。レーザ光は、安定した单一波長での発振を示した。

### 【0104】

図16に、埋め込み層の材料である $\text{AlGaInAs}$ の、砒素原子の一部を窒素原子に置換した場合の禁制帯幅の変化の様子を示す。 $\text{AlGaInAs}$ のV族元素の一部を窒素に置換した場合、禁制帯幅が単調に狭くなる。 $\text{AlGaInAs}$ は、砒素原子の2.1%以上を窒素に置換すると、活性層からの波長 $1.3\mu\text{m}$ (=0.954eV)の誘導放出光を吸収するようになる。一方、その上下の光導波層である $\text{GaAs}$ は砒素原子の窒素原子への置換が生じず、波長 $1.3\mu\text{m}$ の誘導放出光に対して透明である。図15を参照し説明したプロセスにおいては、砒素原子のうちの3%を置換するようにそのプロセス条件が選ばれ、図15(c)に吸収係数 $\alpha$ の分布を示すように、波長 $1.3\mu\text{m}$ の誘導放出光を強く吸収する細線と透明な領域とが交互に生じる吸収性回折格子を形成する。

### 【0105】

半導体レーザの共振器内にこのような周期的な細線状の吸収領域を設けることにより、この細線状の吸収領域から受ける吸収損失が最小となる定在波、つまり細線状の吸収領域に節が位置する定在波だけが選択的に共振条件に達し、その結果、安定した单一波長でのレーザ発振が可能となる。この時、細線状の吸収領域

の幅はできるだけ狭いことが望ましい。細線状の吸収領域の幅が広ければ、選択的に選ばれた定在波が受ける吸収損失が大きくなり、発振効率の大きな低下が生じる。従来、このような吸収領域と透明領域とが交互に繰り返される吸収性回折格子は、図17に示すように、半導体レーザの活性層の近傍に透明な層66と吸収層65とを積層し、二光束干渉露光によって周期的なレジストマスク67を得て(図17(a))、ウエットエッチングによって吸収層65を周期的にエッチングし(図17(b))、吸収層65を細線化することによって幅の狭い吸収の周期分布を得ていた(図17(c))。回折格子の周期は、通常 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度 ( $1.3\sim1.55\text{ }\mu\text{m}$ 帯DFB-LDにおける一次回折格子) であり、例えばデューティ比0.1以下の吸収性回折格子を作るとすると、吸収層65の幅を $20\text{nm}$ 以下に制御する必要があることになる。従来の方法では、吸収性回折格子の幅は二光束干渉露光法で形成されるレジストマスク67の幅とその後のエッチング量によって大きく変化する問題があった。つまり、十数nm以下の狭い線幅の細線通常のレジストを用いたプロセスによって再現性良く制御して均一に作製することは極めて困難であった。

#### 【0106】

それに対し、本実施形態で作製された吸収性回折格子は、得られる周期的な吸収層のピッチは、二光束干渉露光によって最初にエッチング形成する回折格子の半分のピッチとなる。従って、二光束干渉露光とエッチングによって最初に作製する回折格子は従来の方法よりも2倍広いピッチでよく、作製が容易となる。また、この時に作製する回折格子のデューティ比は、二光束干渉露光で最も作製しやすいデューティ比である0.5付近であり、従来の方法よりも制御性に優れる。細線状の吸収層の幅(吸収性回折格子のデューティ比)は、埋め込み層の組成の一部が窒素で置換される領域(つまり表面からの深さ)によって決まり、従来の方法よりも再現性と面内分布に優れたものとなる。また、砒素が窒素に置換される領域の表面からの深さは $10\text{nm}$ 以下であったことから、格段に線幅の小さな吸収性回折格子を得ることができる。また、本実施形態ではドライエッチングを用いて垂直側面を有する矩形形状の回折格子を形成することによって線幅の小さな吸収層を作製したが、回折格子の形成はウエットエッチングによって台形、三角形状あるいは正弦波形状などの回折格子としてもよい。特に回折格子の断面が逆メ

サ形状となる結晶方向に回折格子を印刻すれば、ウエットエッティングによっても垂直断面を有する矩形形状の回折格子の作製が可能である。

## 【0107】

このようにして作製される吸収性回折格子は、線幅の小さな周期的光吸収層を構成することができ、誘導放出光が吸収性回折格子から受ける過剰な吸収損失を十分に小さくすることが出来る。一方、Alを組成として含む埋め込み層の窒素原子を窒素原子へ置換することによってできる吸収層は、窒素のわずかな置換によって禁制帯幅が急激に狭くなり、線幅の小さな吸収領域部分では局的に大きな吸収を生じ、共振器内の定在波の位置を安定化させるのに必要かつ十分である。その結果、低閾値で良好な单一立てモード特性を有する利得結合分布帰還型レーザ素子を得ることができるようになった。

## 【0108】

なお、本実施形態では、埋め込み層の材料としてAlGaInAsを用いた場合について具体的に説明したが、Alを組成として含む材料であれば他の材料であっても同様の効果が得られることは、前述の各実施形態で説明したことと同様である。ただし、数%以下のV族元素を窒素で置換することによって活性層からの誘導放出光を吸収することができる材料である必要がある。例えば、AlGaAs, AlGaInP, AlGaInAsP, AlGaSbAsなどを用いることができる。

## 【0109】

また、分布帰還型半導体レーザの構成として、本実施形態では活性層の上部に回折格子を配した構成について説明したが、回折格子は活性層の下部であってもよい。また、共振器の一部だけに設けられていてもよい。同様の構成の吸収性回折格子は、分布反射型レーザのDBR部に用いられていてもよいし、波長可変レーザ、波長フィルター、光アンプなどに用いることもできる。

## (実施の形態30)

ここでは、半導体層にNH<sub>3</sub>を照射した場合に、Alを含む層だけ選択的に窒素置換が可能であることを、量子細線を活性層に有する半導体レーザの作製に適用した例について説明する。

## 【0110】

本実施形態では、結晶成長は、実施形態1と同じ結晶成長装置によって行った。また、In原料として金属Inを追加した。結晶成長時の基板温度は550°Cとした。

### 【0111】

以下に、図18に示した本実施形態の半導体レーザ70について、製造手順を追いながら素子構造についても詳しく説明する。

### 【0112】

まず、低抵抗n型GaAs(100)基板71をMBE装置内に導入し、一回目の結晶成長により次に示す各層を積層した。

### 【0113】

下クラッド層72：n型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , 層厚 $1.0\ \mu\text{m}$

下ガイド層73：ノンドープGaAs, 層厚 $0.1\ \mu\text{m}$

埋め込み層74：ノンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{As}$ , 層厚8nm

バリア層75：ノンドープGaAs, 層厚30nm

埋め込み層74：ノンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{As}$ , 層厚8nm

バリア層75：ノンドープGaAs, 層厚30nm

埋め込み層74：ノンドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{As}$ , 層厚8nm

バリア層75：ノンドープGaAs, 層厚30nm

この積層構造をMBE装置から取り出し、電子ビーム露光とウエットエッティングによって、上記積層構造の表面にピッチ $0.2\ \mu\text{m}$ 、深さ $0.15\ \mu\text{m}$ の三角形の回折格子76を印刻した。図19(a)に、印刻した回折格子76の断面を示す。回折格子は、3つの埋め込み層74を分断するように行い、エッティングされた斜面には分断されたAlInGaAsからなる埋め込み層74が露出している。

### 【0114】

次に、表面に回折格子を印刻したこの積層構造を再びMBE装置内に導入し、超高真空中で基板温度を550°Cに加熱する。ここに、供給量5cc/minの $\text{NH}_3$ ガス分子線を7秒間照射した。この時、回折格子の表面のうち、 $\text{NH}_3$ に対する分解触媒的に作用するAlを含む埋め込み層74だけが $\text{NH}_3$ と反応し、表面に露出している部分のV族原子の2%が窒素原子に置換され、禁制帶幅1.05eVのAlGaInAsNに変質し、量子

細線77を構成する(図19(b))。NH<sub>3</sub>を長時間照射すると、埋め込み層74の表面露出部分は窒化物であるAlGaInNに変化するが、本実施形態のような短時間であればV族原子の一部が窒素に置換される程度である。Alを含んでいない下ガイド層73、バリア層75はNH<sub>3</sub>を照射しても反応が生じない。なお、回折格子のエッチングされた斜面には、(111)A面が露出するように回折格子の印刻方向を選んでいる。本願発明者等の検討によると、{n11}A(n=1,2,3,...)面は、{n11}B(n=1,2,3,...)面よりも窒素置換の効率が高いことがわかっており、窒素置換を行うエッチング面には{n11}A(n=1,2,3,...)面が好ましい。

#### 【0115】

引き続いてMBE装置内で2回目の結晶成長を行い、この回折格子の上に次に示す各層を積層した。

#### 【0116】

上ガイド層78：ノンドープGaAs、層厚50nm

上クラッド層79：n型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、層厚1.0μm

コンタクト層80：p+型GaAs、層厚0.5μm

この積層構造をMBE装置から取り出し、通常のホトリソグラフィーとウエットエッチングにより、回折格子に直交する方向に幅1.5μmのメサストライプ状にエッチングした。その後、メサストライプの外側をp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、n型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As、p型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Asの3層からなる電流狭窄層で埋め込み(図示なし)、上下に電極81a,bを真空蒸着により形成し、劈開により共振器長200μmに切り出し、図18に示す半導体レーザ素子を完成した。

#### 【0117】

作製した半導体レーザ素子に、上下の電極81a,bを通して電流を流すと、閾値電流1mAにてレーザ発振した。

#### 【0118】

本実施形態の半導体レーザでは、図19を参照しながら説明したプロセスによって作製される、量子細線77が活性層として機能する。つまり、回折格子76の表面に露出した部分のうち、Alを組成に含む部分のV族元素が窒素に置換されることにより禁制帯幅が著しく狭くなり細線状にキャリアを閉じ込めることができるよ

うになる。細線状の活性層の幅は、埋め込み層74の組成の一部が窒素で置換される領域（つまり表面からの深さ）によって決まり、再現性と面内分布に優れたものとなる。また、砒素が窒素に置換される領域の表面からの深さは10nm以下であったことから、格段に線幅の小さな量子細線を得ることができる。また、本実施形態では三角形状の回折格子を形成することによって量子細線を作製したが、回折格子の形成は台形、矩形形状あるいは正弦波形状などの回折格子としてもよい。

#### 【0119】

なお、本実施形態では、埋め込み層の材料としてAlGaInAsを用いた場合について具体的に説明したが、Alを組成として含む材料であれば他の材料であっても同様の効果が得られる。例えば、AlGaAs, AlGaInP, AlGaInAsP, AlGaSbAsなどを用いることができる。

#### 【0120】

また、本実施形態ではファブリペロー型半導体レーザの構成について説明したが、回折格子のピッチから決まるプラッグ波長を量子細線活性層の利得波長に概ね一致させるように回折格子のピッチを選ぶと、活性層の利得が周期変調された利得性回折格子型分布帰還型半導体レーザを得ることは容易である。

この様な方法で作製される活性層は、従来の方法で作製されたものと比べて格段に残留炭素不純物濃度が低く、またエッチピット密度が低いことから、高い光利得を生じることが出来、高性能な半導体レーザを構成することができるようになった。

#### 【0121】

なお、本発明は上記の実施形態に示した特定の結晶系、混晶組成、バンドギャップ波長、ヘテロ接合の組み合わせ、デバイス構造に限定されるものではないことは言うまでもない。特にデバイスについては半導体レーザに限定されるものではなく、受光素子、光導波路素子などの任意の光デバイス、あるいはトランジスタ、FET、HEMTなどの電子デバイスの任意の層の作製へ適用することが可能である。

#### 【0122】

また、本願の実施形態ではIII-V族化合物半導体に数%の窒素を混晶化する場合を取り上げ、III族元素としてAlの他にGa, Inを適宜含んだ場合について、V族元素としてNの他にAs, P, Sbを適宜含んだ場合について示したが、その他のIII族元素(B, Tl等)やV族元素(Bi)が適宜混晶化されていてもよいし、不純物元素(Zn, Be, Mg, Te, S, Se, Si等)が適宜含まれていても同様の効果が得られる。また、基板としてGaAs, InP, Siを用いた場合について一例を示してきたが、これらに限定されるものではなく、別の基板を用いても同様の効果が得られる。例えばInGaAs基板などのその他のIII-V族化合物半導体基板、ZnSe基板などのII-VI族化合物半導体基板、Ge, SiC基板などのIV族半導体基板を用いることができる。また、本願で説明した技術を、GaP系間接遷移材料への窒素等電子トラップの導入、ZnCdMgTeSSeから成るII-VI族半導体への窒素のドーピング、SiN膜等のアモルファス材料の作製、GaAs基板上へ立方晶GaN系材料を成長する際のGaAs基板の表面窒化バッファ層の作製など、窒素を組成あるいは不純物として意図的に添加する材料の作製、あるいは任意の材料の表面窒化に適用することが可能であり、本願発明に含まれるものである。

#### 【0123】

これまで示してきた全ての実施形態において、結晶成長方法としてMBE法,CBE法,MO-MBE法,GS-MBE法の場合について述べたが、各実施形態は、それぞれの実施形態において示された結晶方法に限定されるものではなく、他の実施形態に示された方法を適宜選択し得る。また、実施形態において詳細に説明した超高真空中で結晶成長を行う場合に限らず、真空蒸着法、真空スパッタ法、減圧CVD法などへNH<sub>3</sub>ガスを導入した場合にも適用することが可能な技術である。

#### 【0124】

また、結晶成長に用いる各構成元素の原料については、実施形態に記述した特定の原料、あるいはそれぞれの原料の特定の組み合わせに限定されるものではなく、任意の原料を任意の組み合わせで用いることは言うまでもない。特に窒素原料として用いるアンモニアについては、種々の形態で供給しても同様の効果がある。液体アンモニアの蒸気を直接基板へ供給しても良いし、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、他の原料ガス、あるいはそれらの混合ガス等で希釈して

供給してもよい。また、結晶中に多くの不純物をもたらさない程度であれば、ヒドラジン系やアミン系等の他の窒素化合物と混合して供給してもよい。また、それらの窒素原料を、適切な温度でクラッキングしたり、基板表面へUV光を照射することによって原料の分解を補助することも効果的である。また、アルミニウムの原料としては、実施形態で詳細に説明した金属アルミニウムやTMAI以外にも、任意のアルミニウム合金を昇華あるいは蒸発あるいはスパッタすることによって得られる分子種、トリエチルアルミニウム(TEAl)やジメチルアルミハライド(DMe AlH)などの種々の有機金属化合物、あるいはそれらの混合物などを用いることが出来る。有機金属化合物を原料に用いる場合、その蒸気を直接基板へ供給しても良いし、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、他の原料ガス、あるいはそれらの混合ガス等をキャリアに用いて輸送してもよい。これらの原料選択の自由度は、ガリウム、インジウム、砒素、燐、アンチモン等の他の原料についても同様である。

#### 【0125】

なお、これまでの記述の中で「上」と示された方向は基板から離れる方向を示しており、「下」は基板へ近づく方向を示している。「下」から「上」の方向へ向かって結晶成長が進行する。

#### 【0126】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、結晶中に窒素の添加/混晶化あるいは結晶表面への窒素吸着/置換を伴う半導体材料の結晶成長において、残留不純物濃度が低く、エッチピット密度が低い、良質の結晶を作製することが可能となると共に、窒素原料であるアンモニアの利用効率が大幅に向上することができる。

#### 【0127】

特に、V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を含むIII-V族化合物半導体を作製する場合において、十分な窒素を混晶化しつつ、発光特性に優れた結晶を作製することができる。従って、V族組成として窒素と窒素以外のV族元素を含むII I-V族化合物半導体材料を活性層に用いた半導体レーザを作製するのに好適な結晶成長方法であり、発振閾値電流が低く、長寿命な素子を得ることができる。

#### 【0128】

また、アルミニウムの添加量または添加の有無によって窒素の取り込み量を制御することが出来るとともに、基板の一部にだけ窒素を添加することも容易に可能となる。このことを利用し、真空一貫成長による窒素添加結晶の半導体埋め込み構造、吸収性回折格子、量子細線などを得ることが可能となり、優れた素子特性を有するデバイスを作製することが出来る。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**

本発明の実施形態1～6、比較例1～5において作製した積層構造の断面構造を示す図である。

**【図2】**

本発明の実施形態1において作製した積層構造の、X線回折チャートを示す図である（ $2\theta$  は GaAs(400)位置に固定し、θスキャンを行った。）。

**【図3】**

本発明の実施形態1～4及び比較例1において作製した積層構造における、アルミニウムの添加量（アルミニウム混晶比）と窒素の取り込み量（窒素混晶比）との相関を示す図である。

**【図4】**

本発明の実施形態2,5,6及び比較例4,5において作製した積層構造における、基板温度と窒素の取り込み量（窒素混晶比）との相関を示す図である。

**【図5】**

本発明の実施形態11及び比較例6～8において作製された半導体レーザの構造を示す図であり、レーザ光出射端面方向から見た断面図である。

**【図6】**

本発明の実施形態11及び比較例6～8において作製された半導体レーザのAlGaInNAs量子井戸活性層の組成に関して、発振波長 $1.3\mu\text{m}$ 、歪量+2%を保つ為の、Al混晶比とN混晶比、In混晶比との組み合わせ条件を示す図である。

**【図7】**

本発明の実施形態12において用いられたMBE装置を示す図である。（a）は、MBE装置の側面方向から見た断面を示す略図である。（b）は、遮閉板33の上面図であ

る。

【図8】

本発明の実施形態12における光導波路の作製プロセスを説明する図である。(a), (b), (c)の順で光導波路が作製される。

【図9】本発明の実施形態13～15及び比較例9における結晶成長の原料供給シーケンスの一サイクルを示す図である。

【図10】

本発明の実施形態13～15において作製した結晶における窒素混晶比と、工程Bにおけるアンモニア供給時間との相関を示す図である。

【図11】

本発明の実施形態25における結晶成長の原料供給シーケンスの一サイクルを示す図である。

【図12】

本発明の実施形態27における結晶成長の原料供給シーケンスの一サイクルを示す図である。

【図13】

本発明の実施形態28における結晶成長の原料供給シーケンスの一サイクルを示す図である。

【図14】

本発明の実施形態29において作製された半導体レーザの構造を示す斜視図であり、内部の構造を説明する為に一部を切り欠いて示す。

【図15】

本発明の実施形態29における回折格子部の製造プロセスを示す工程図である。

【図16】

本発明の実施形態29における回折格子部の埋め込み層材料であるAlGaInAsの、砒素原子の一部を窒素原子に置換した場合の禁制帯幅の変化の様子を示す図である。

【図17】

従来の吸収性回折格子部の製造プロセスを示す工程図である。

## 【図18】

本発明の実施形態30において作製された半導体レーザの構造を示す側面図であり、内部の構造を説明する為に共振器内部の断面を示す。

## 【図19】

本発明の実施形態30における量子細線部の製造プロセスを示す工程図である。

## 【符号の説明】

- 1 積層構造
- 2 GaAs基板
- 3 AlGaAs又はGaAs
- 4 AlGaAsN又はGaAsN
- 10 GaAs基板の(400)回折ピーク
- 11 AlGaAs層の(400)回折ピーク
- 12 AlGaAsN層の(400)回折ピーク
- 20 半導体レーザ
- 21 基板
- 22 バッファ層
- 23 下クラッド層
- 24a,b ガイド層
- 25 井戸層
- 26 上クラッド層
- 27 コンタクト層
- 28 電流狭窄層
- 29a,b 電極金属層
- 30 MBE装置
- 31 Al原料
- 32 Al以外の任意の原料
- 33 遮蔽板
- 34 開口部
- 35 Alビームの軌跡

36 Al以外の原料ビームの軌跡

37 基板

38 基板ヒータ

39 真空チャンバ

41 基板

42 バッファ層

43 下クラッド層

44 コア層

45 横閉じ込め層

46 上クラッド層

47 キャップ層

50 分布帰還型半導体レーザ

51 基板

52 下クラッド層

53 下ガイド層

54 井戸層

55 上ガイド層

56 キャリアブロック層

57 下部光導波層

58 埋め込み層

59 上部光導波層

60 回折格子

61 上クラッド層

62 コンタクト層

63a,b,c 電流狭窄層

64a,b 電極金属層

65 吸收層

66 透明層

67 レジストマスク

70 半導体レーザ

71 基板

72 下クラッド層

73 下ガイド層

74 埋め込み層

75 バリア層

76 回折格子

77 量子細線

78 上ガイド層

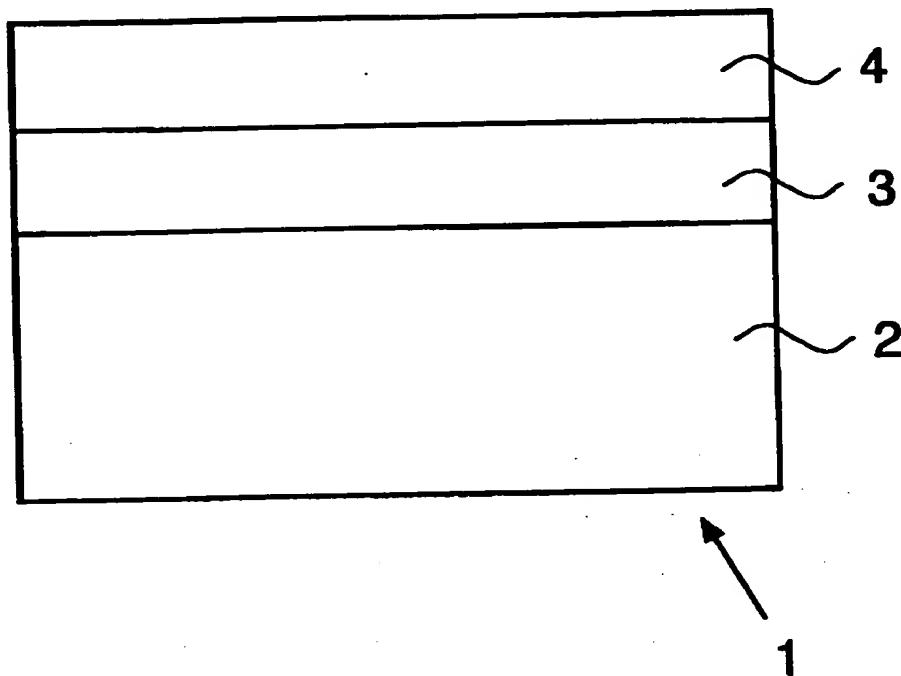
79 上クラッド層

80 コンタクト層

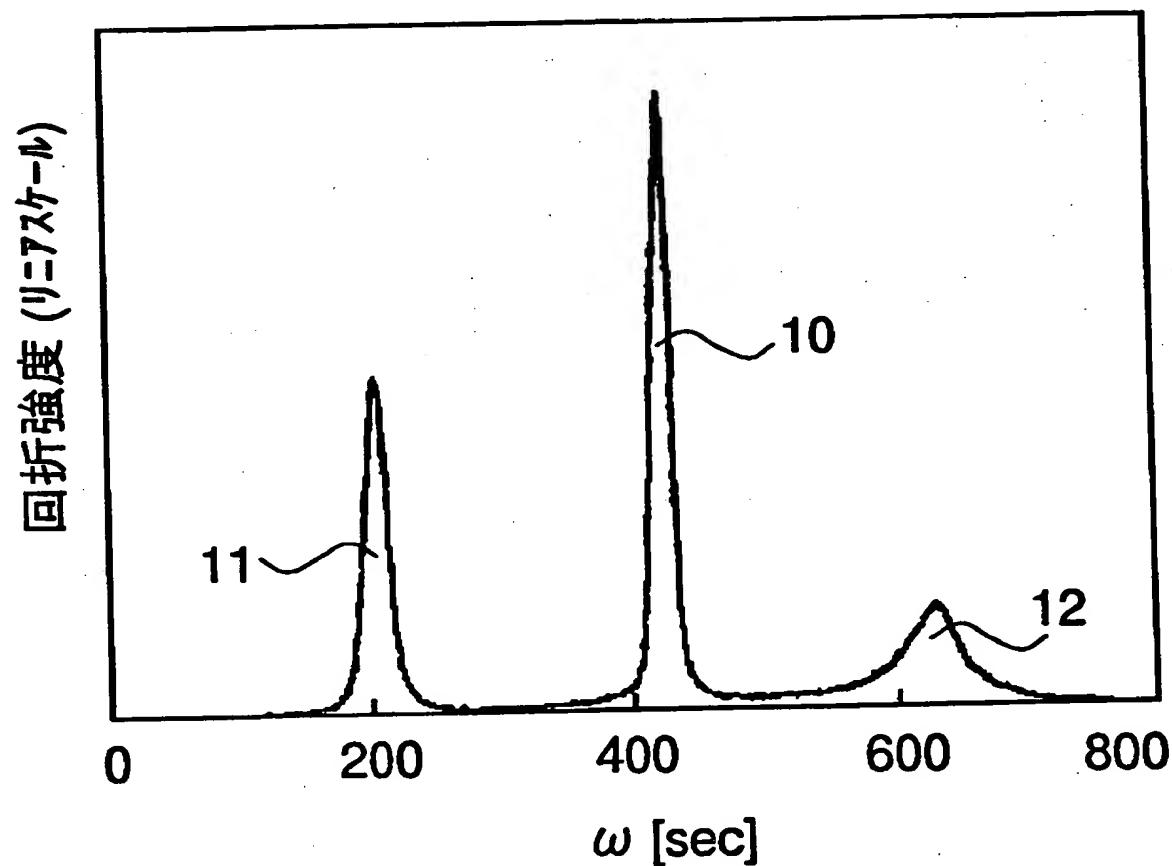
81a,b 電極

【書類名】 図面

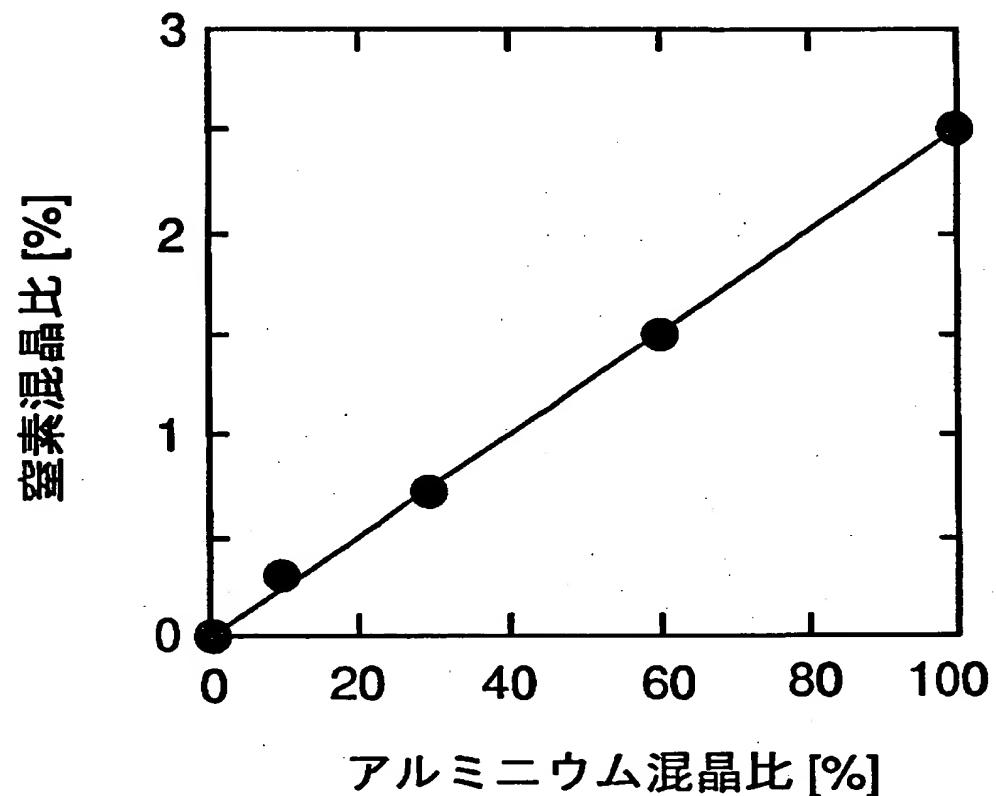
【図1】



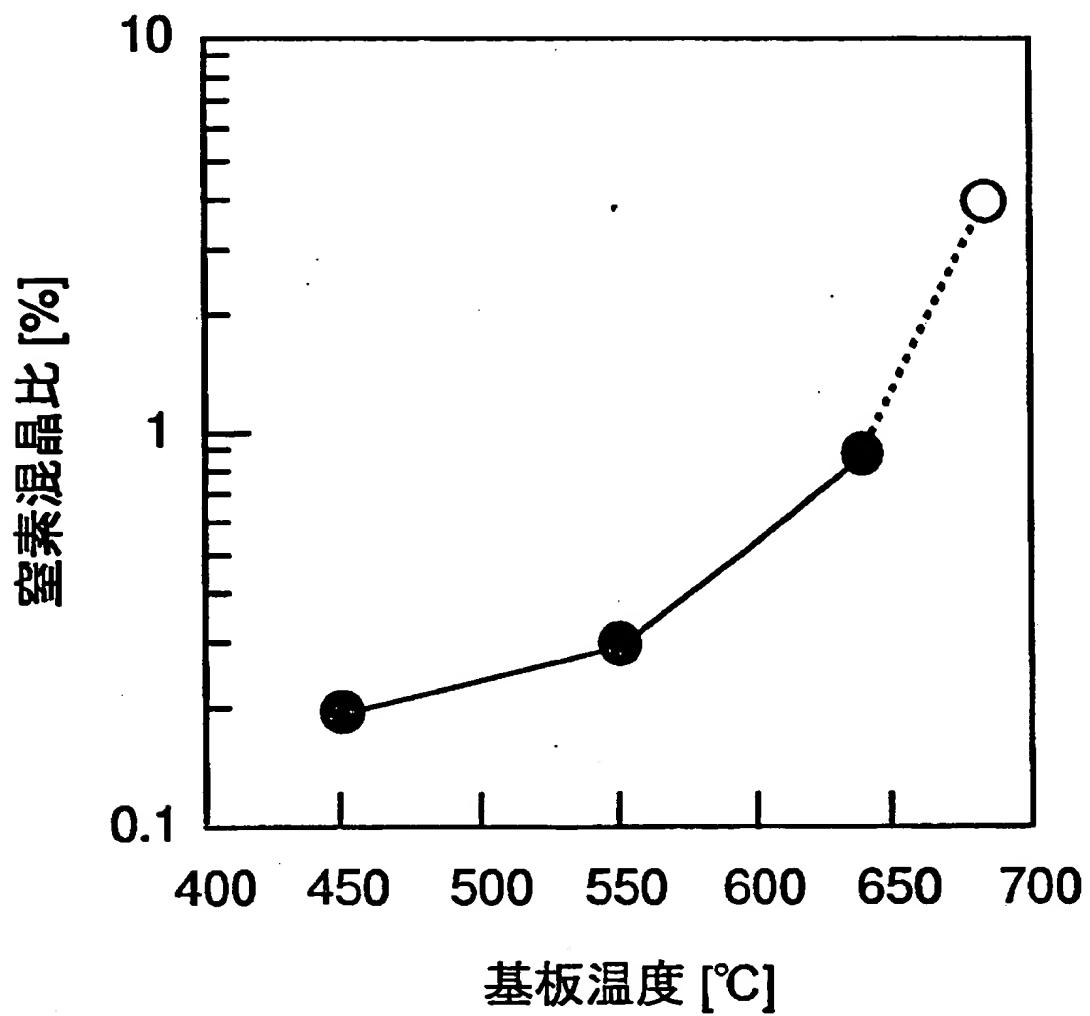
【図2】



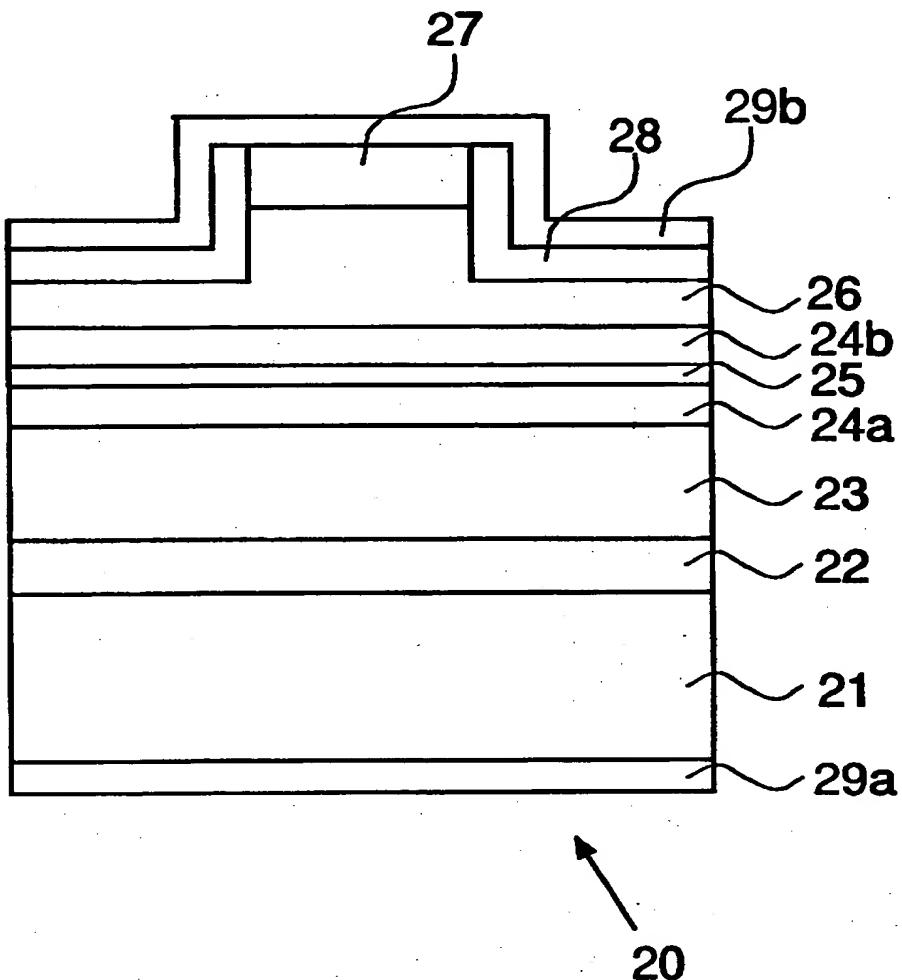
【図3】



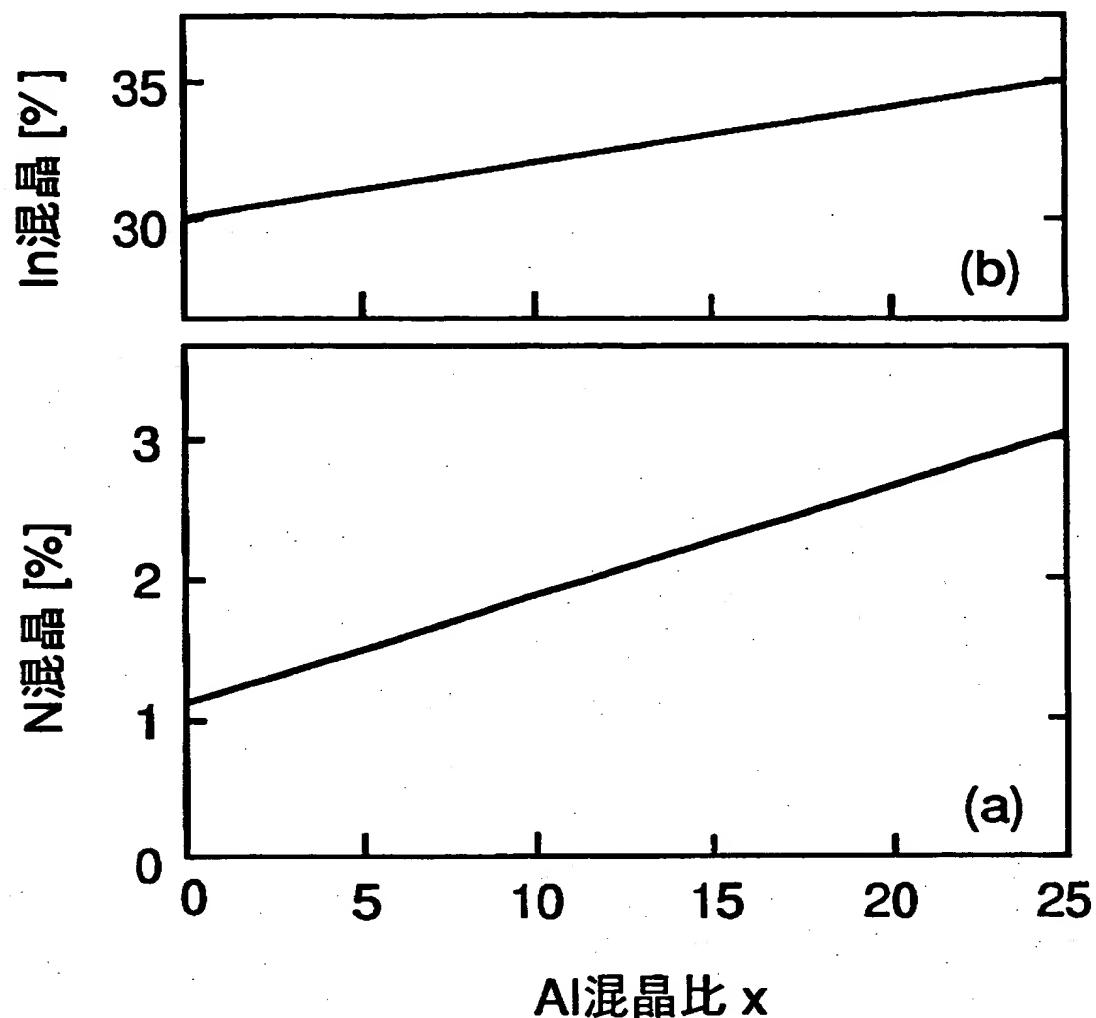
【図4】



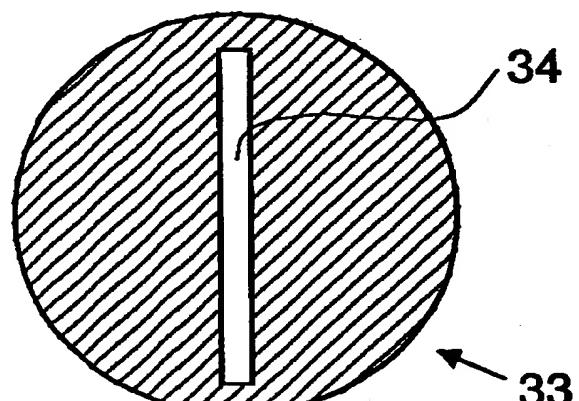
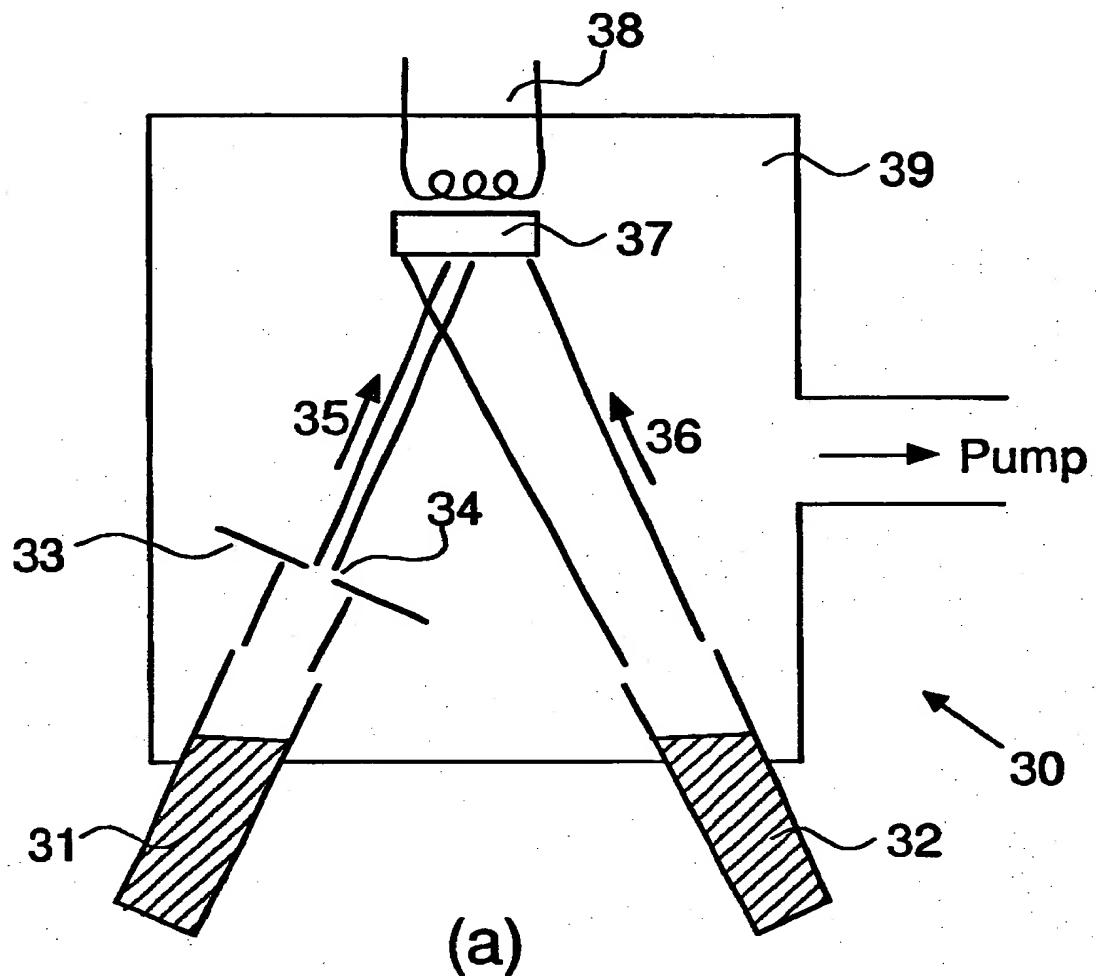
【図5】



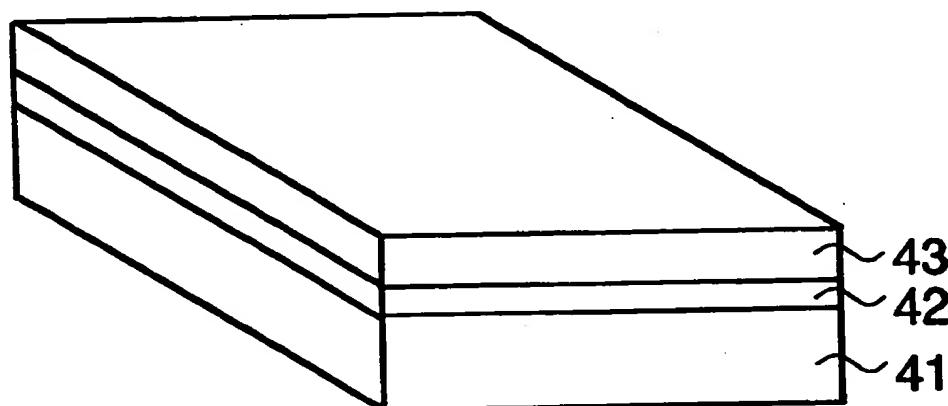
【図6】



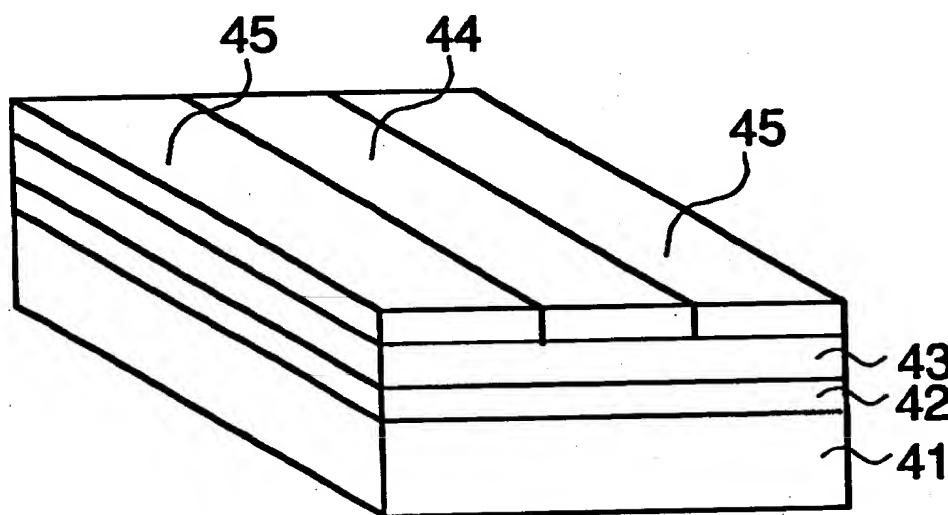
【図7】



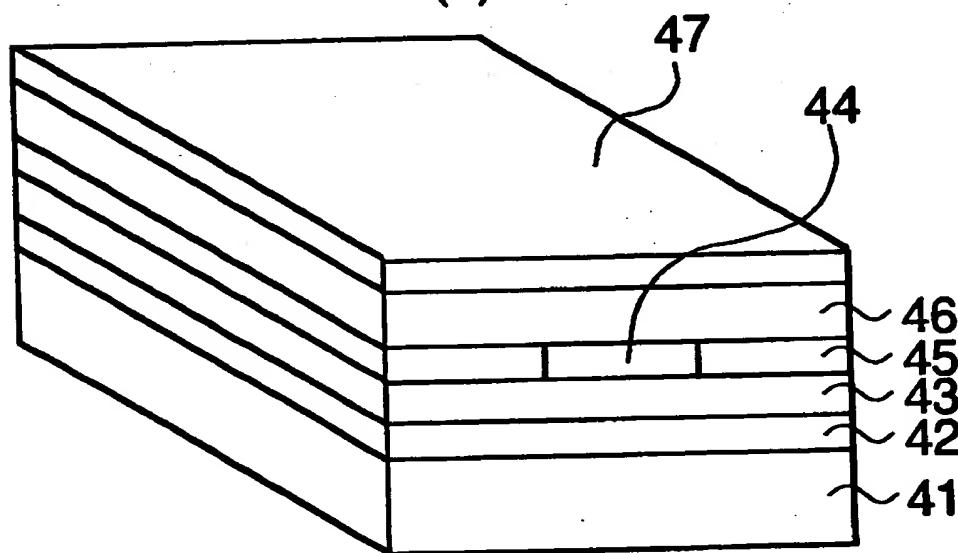
【図8】



(a)

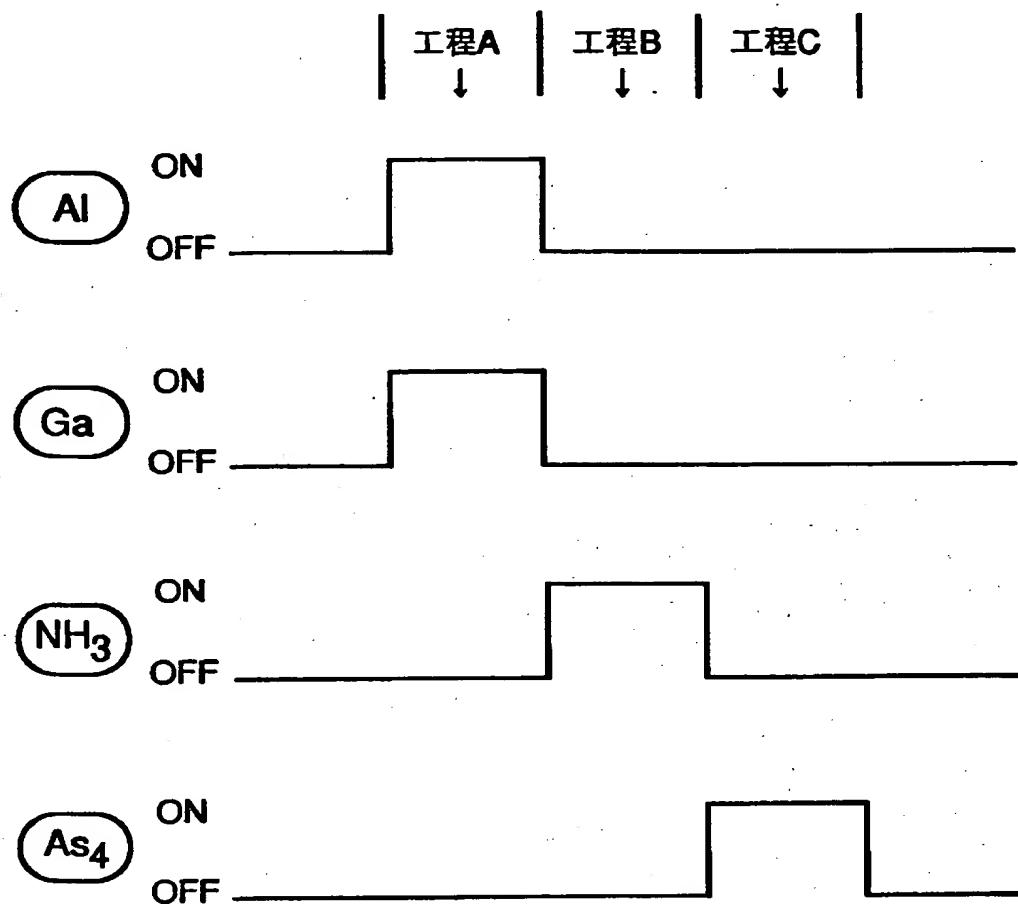


(b)

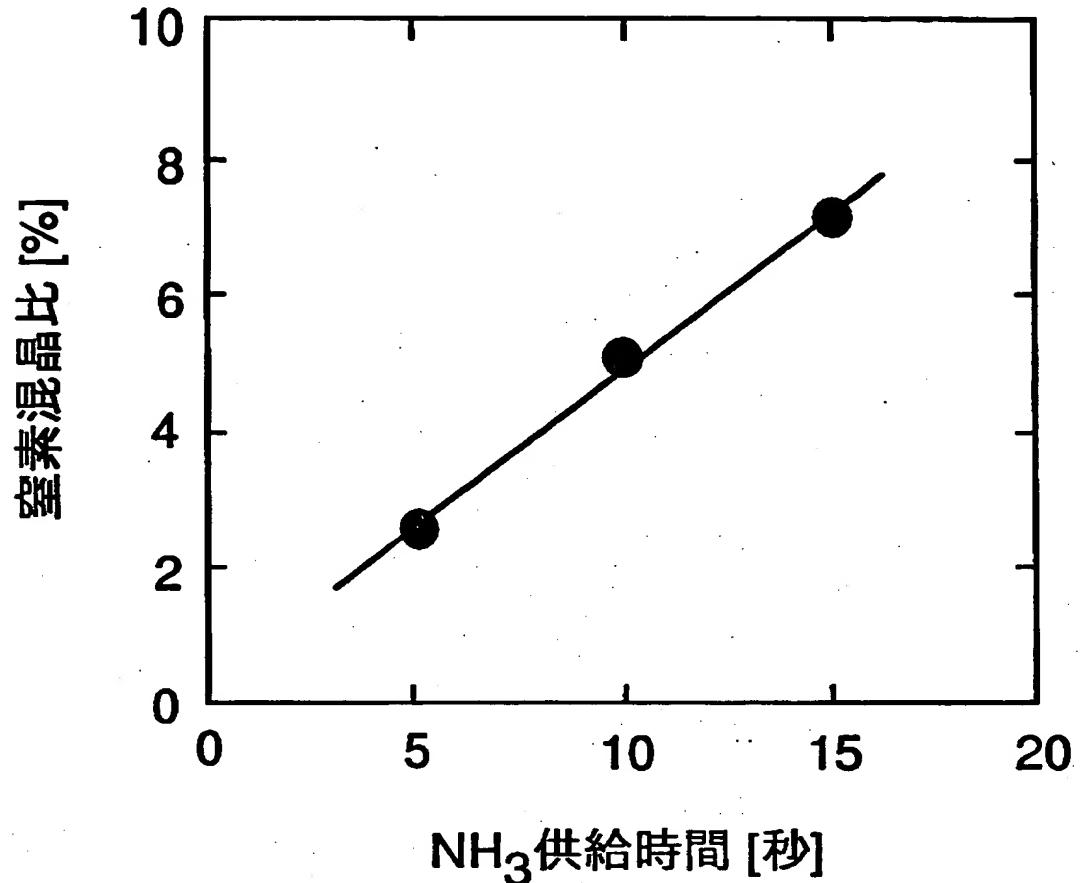


(c)

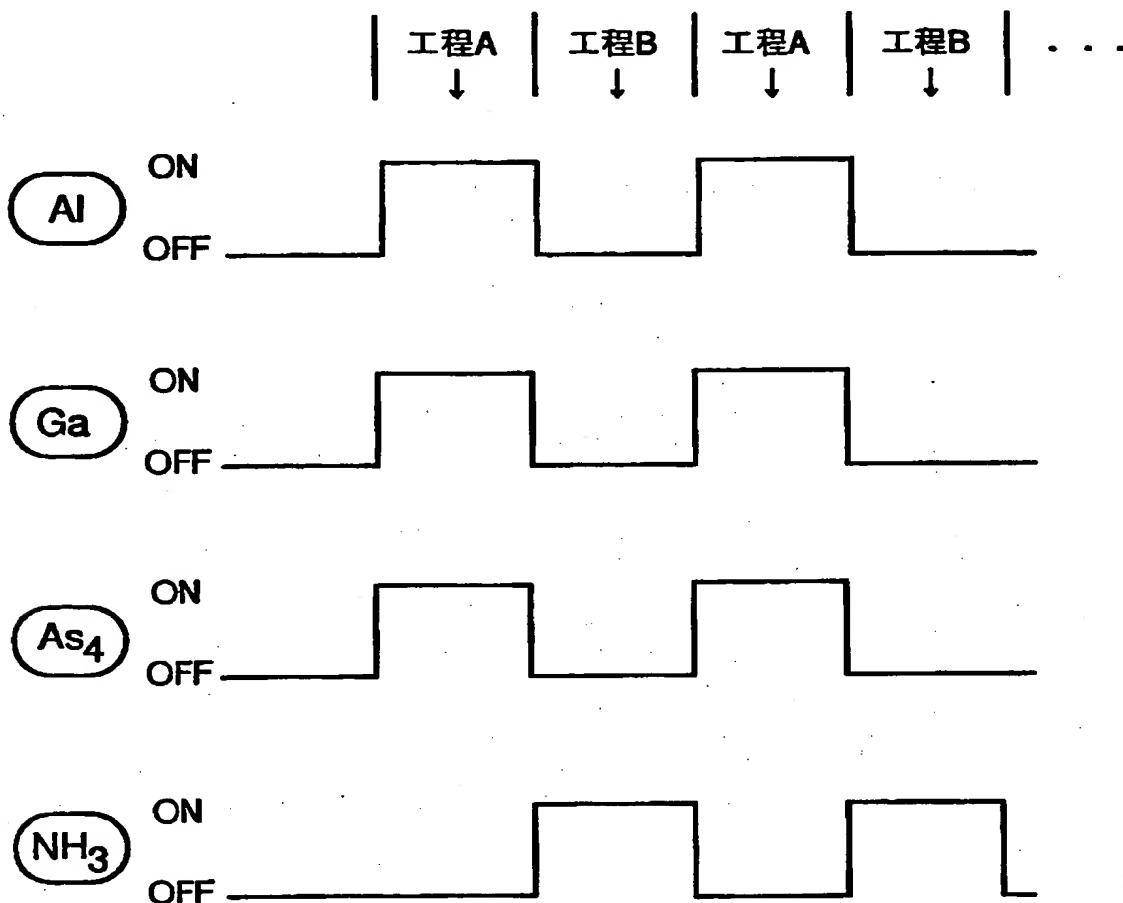
【図9】



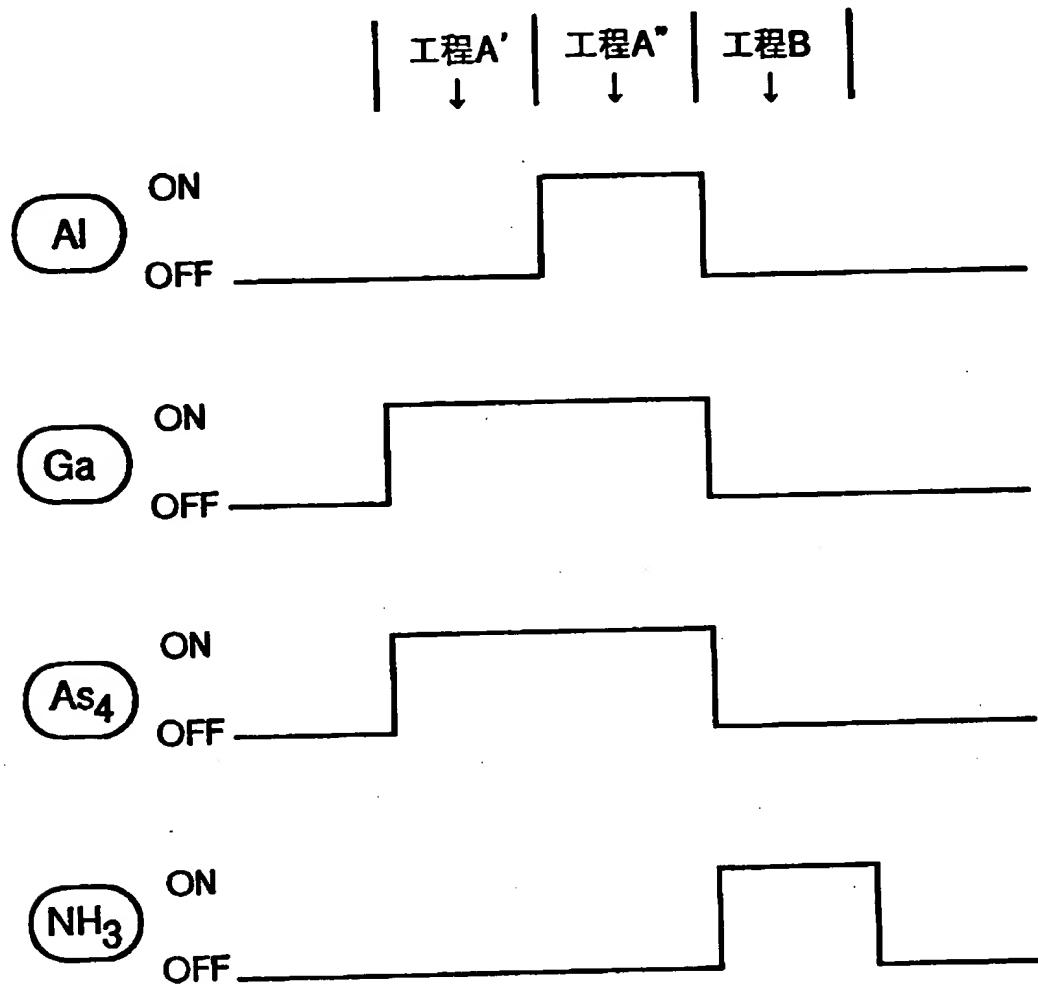
【図10】



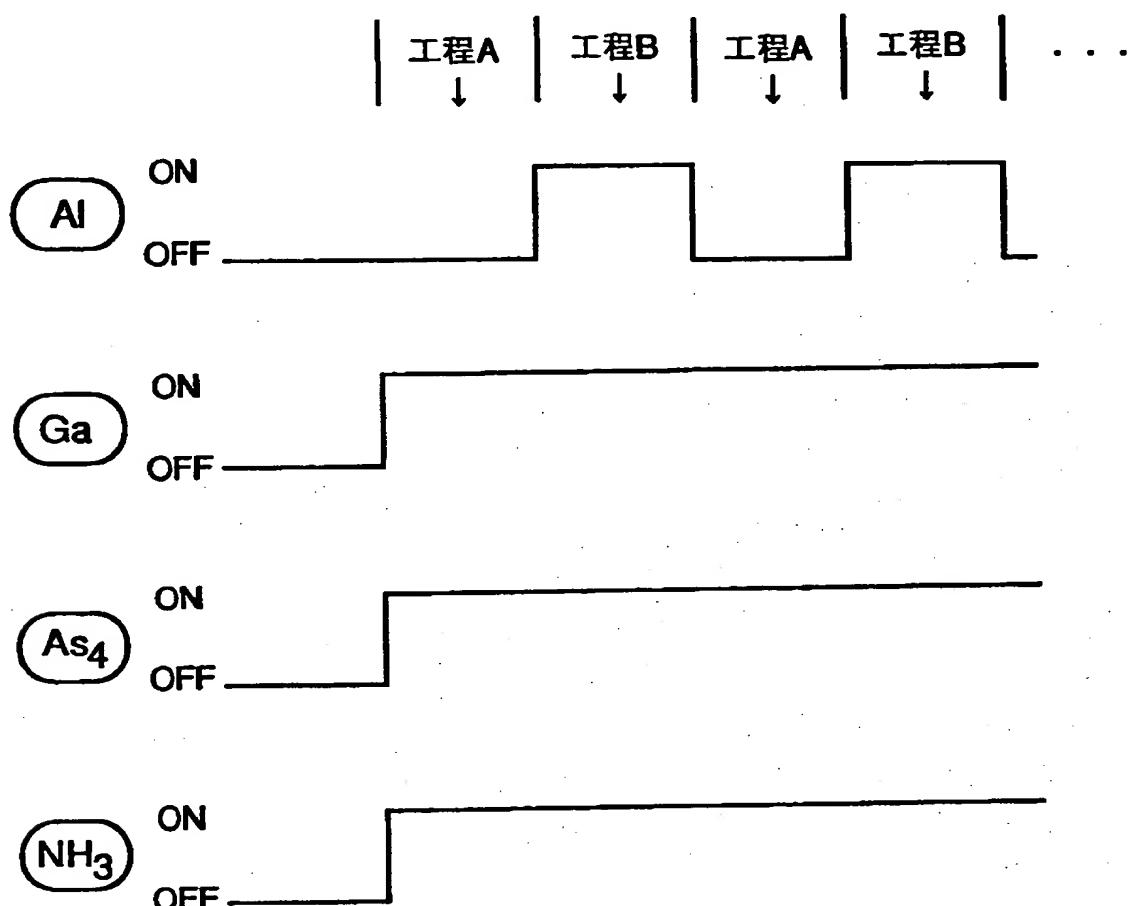
【図11】



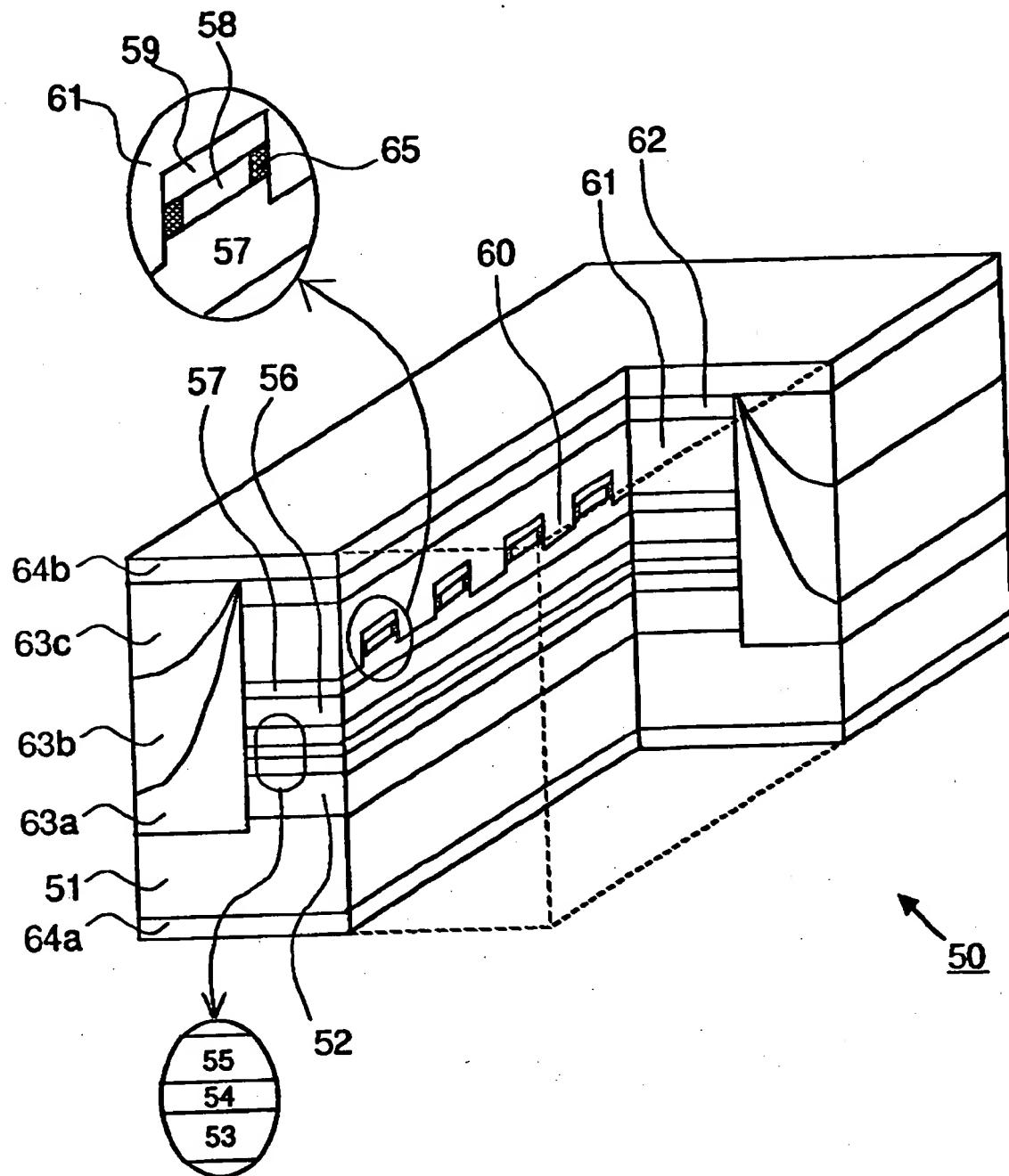
【図12】



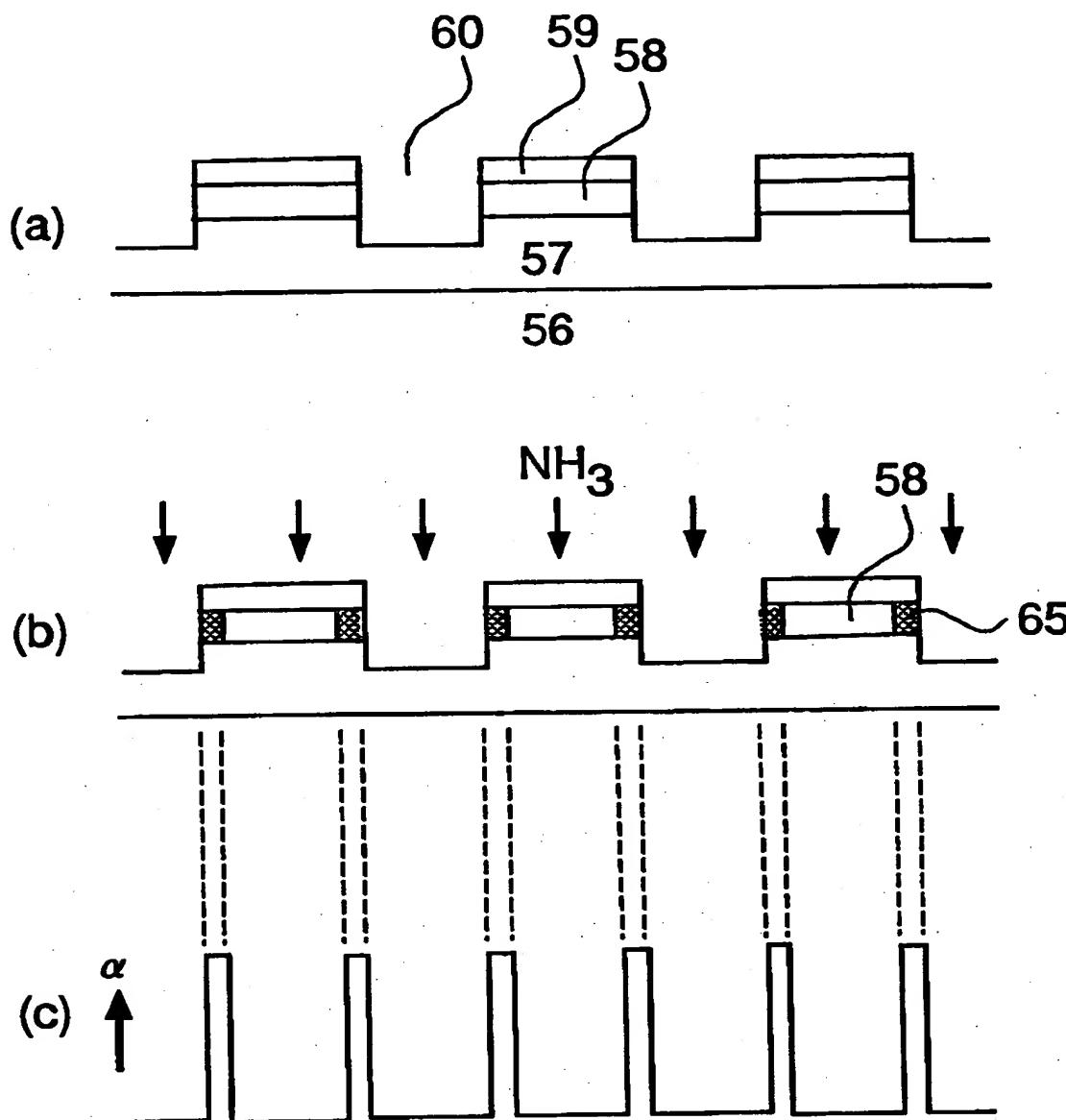
【図13】



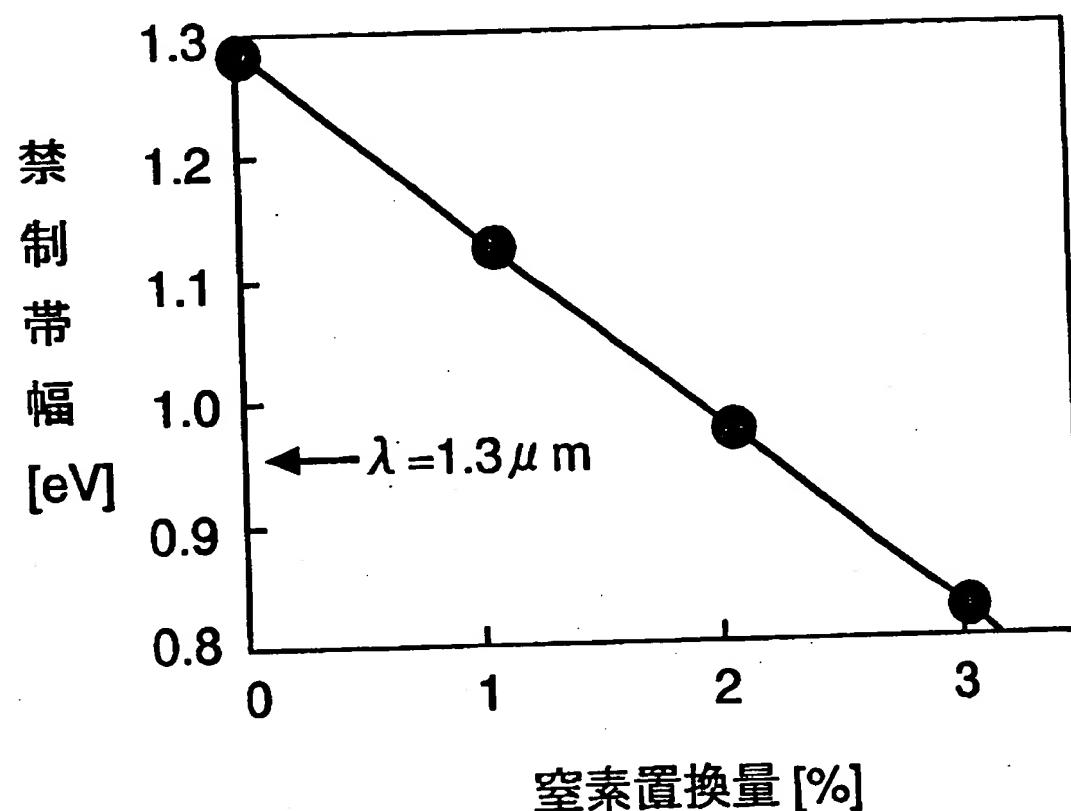
【図14】



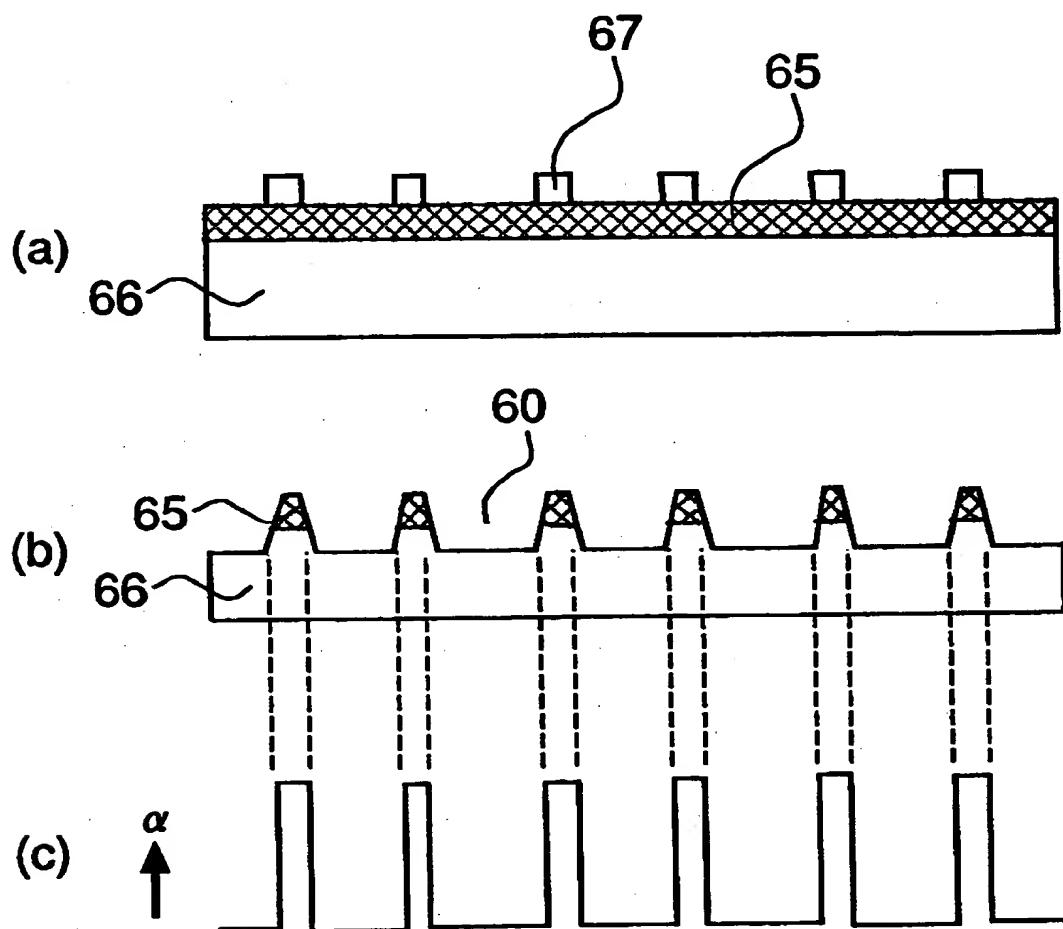
【図15】



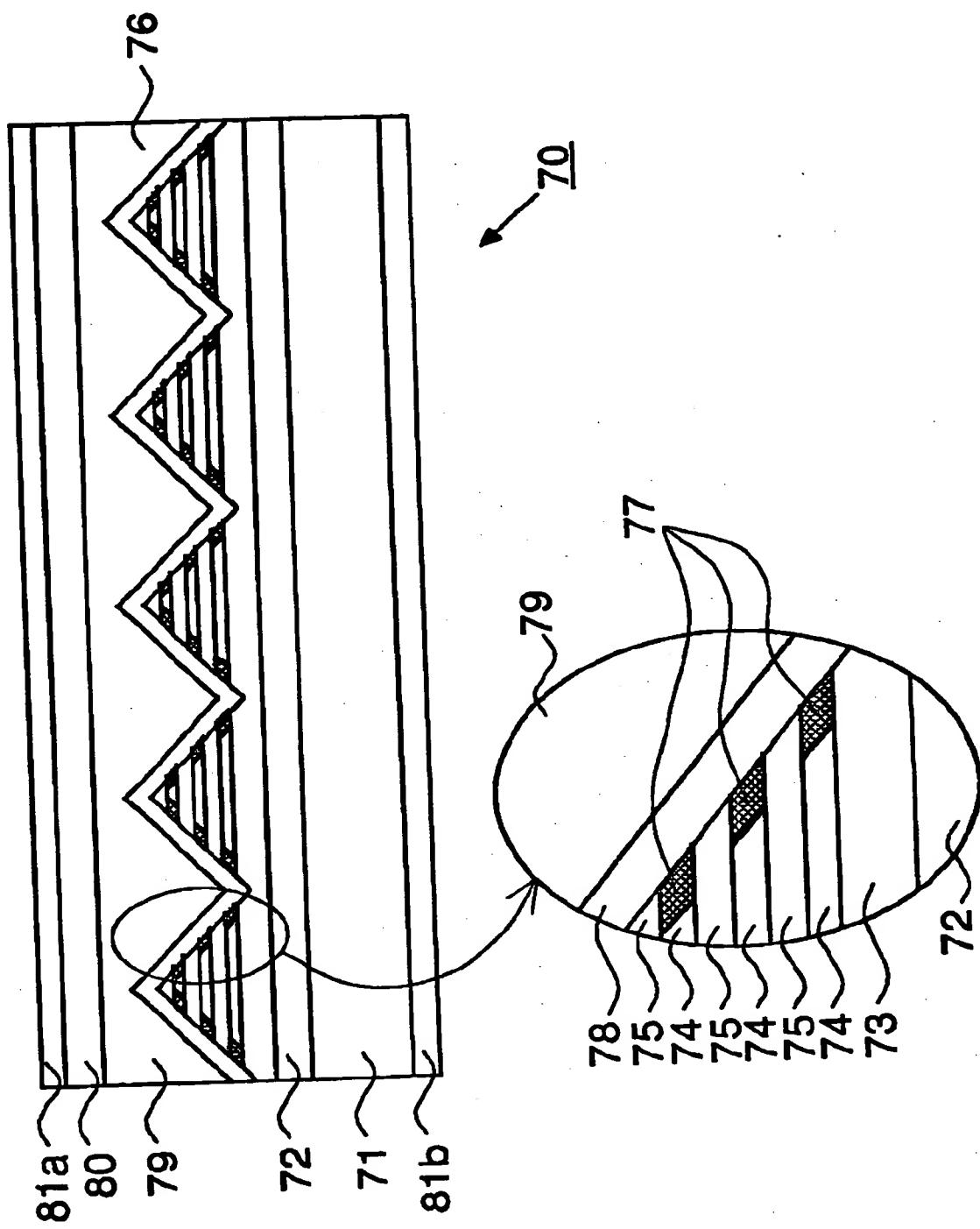
【図16】



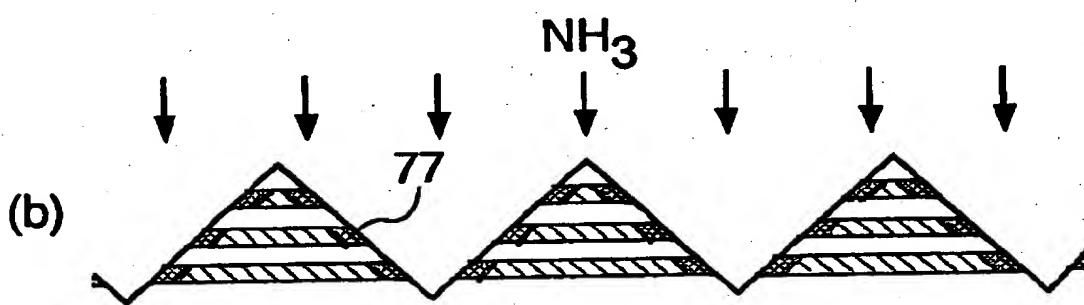
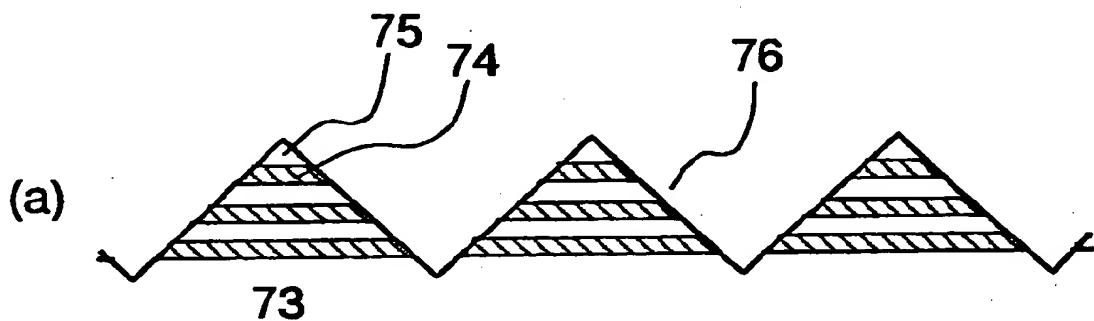
【図17】



【図18】



【図19】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い原料効率で窒素を混晶化すると共に、発光特性に優れた結晶を得る。

【解決手段】 結晶中に、窒素を添加或は混晶化する結晶成長方法であり、窒素原料にアンモニアを用い、かつアルミニウムを添加する。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社

